



Dynamique du manteau dans la jeune Terre

Charles-Edouard Boukare

► To cite this version:

Charles-Edouard Boukare. Dynamique du manteau dans la jeune Terre. Sciences de la Terre. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSE1011 . tel-01360857

HAL Id: tel-01360857

<https://theses.hal.science/tel-01360857>

Submitted on 6 Sep 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lyon 1

Discipline : Sciences de la Terre et de l'Univers

Spécialité : Géophysique

Laboratoire de Géologie de Lyon, Terre, Planètes, Environnement

École Doctorale Physique et Astrophysique

présentée et soutenue publiquement le 22 janvier 2016

par Monsieur Charles-Édouard Boukaré

Dynamique du manteau dans la jeune Terre

Directeur de thèse : M. Yanick Ricard

Devant la commission d'examen formée de :

M. Denis Andrault, OPGC , Clermont-Ferrand, Rapporteur

Mme Anne Davaille, IGP, Paris, Rapporteur

M. Paul Tackley, ETH, Zurich, Examineur

Mme Chrystèle Sanloup, UMPC, Paris, Examineur

M. Nicolas Coltice, LGLTPE, Lyon, Examineur

M. Yanick Ricard, LGLTPE, Lyon, Directeur de thèse

*"Avant de commencer, au sujet de la chose,
à asseoir les destins de manière plus sainte
et bien mieux en raison assurée que ne fait
la Pythie proférant depuis son trépied
et l'arbre de Phébus, je m'en vais te donner,
par de savants propos, bien des soulagements ;
de peur que, retenu par la religion,
tu ne croies que le ciel, le soleil et la terre,
aussi bien que la mer et la lune et les astres,
doivent, de corps divin, demeurer éternels,
et que, par conséquent, il te semble équitable
que, pour leur crime immense, à l'instar des Géants
on punisse tous ceux dont les raisonnements
viendraient bouleverser les murailles du monde [...]"*

Lucrèce, *De rerum natura*, Livre V, v. 110-119

Remerciements

Les années filent et les gens changent. Ceux qui ont eu de la chance et de la détermination ont pu se rapprocher des domaines qui les passionnent. Peu importe le domaine, ce rapprochement sera toujours accéléré par des personnes bienveillantes qui, pendant un certain moment dans votre vie, ont su vous orienter (consciemment ou non) vers ce que vous aimiez lorsque vous même ne connaissiez pas le chemin. Ainsi, je tiens sincèrement à remercier ici celles et ceux qui ont contribué au bon déroulement de ce travail de thèse. Certes je suis passionné de Sciences, mais être Docteur... qui l'eut cru ?

Je remercie l'ensemble du Laboratoire de Géologie de Lyon qui m'a chaleureusement accueilli durant ces trois dernières années au R4. Merci Benoit pour ces parties de Futsal de ouuffffff (avant que je me convertisse à un vrai sport ;-)). Merci Benj pour la douce brise de HipHop qui s'échappait de ta porte et tes magnifiques gateaux de riz... Merci Ludo, mon pote qui fait cristalliser des trucs avec les mains quand d'autres le font en Fortran, merci pour tous ces bons moments (Staten Island, les Disk Union à Shinjuku, ton chrono en Kart...) je viendrai t'embêter un peu à Cleveland crois-moi, NBA ou NFL ? Merci à mes copines/copains co-bureaux de folie ! Celles qui ont supporté mes rouspetades contre mes terminaux Linux (Manu toi tu n'as pas supporté ça toi, si ? Il me semble que j'étais encore sage à l'époque). Merci Steph d'avoir décidé de partager la gluten-free attitude avec moi. Il te manque la crustacé-free attitude, la fruit-a-coques-free attitudes (et d'autres) mais je t'aime bien quand même ;-). Merci Alisssssououou pour tout !! Ta gentillesse, ton attention et tous tes beaux dessins ! Au fait, 'Planètes' c'est oufff ! Un grand grand merci à tous les autres qui ont fait en sorte que je kiffe me lever le matin pour aller au labo.

Je tiens à remercier sincèrement Fabien Dubuffet pour son aide quotidienne au domptage de nos amis(?) les ordinateurs. Des heures, que dis-je... , des dizaines de journées de travail m'ont été évitées grâce à ses savants conseils autant pour de vulgaires scripts à deux sous que pour tacher de comprendre les méthodes numériques hardcores de mathématiciens ingénieux. Merci Fabien pour tout ce temps passé à mes coté et pour ce que tu m'as montré et appris. Un énorme merci à Stéphane Labrosse pour l'ensemble de ces petites et grosses discussions que l'on a pu avoir tout au long de ma thèse. Tu m'as réellement permis d'ouvrir ma vision sur mon sujet. Certes cela faisait parfois tes oignons (;-)), mais nombreuses de tes remarques m'ont forcé à cogiter et à réapprendre ce que je croyais avoir compris. J'ai eu de la chance de t'avoir à mes cotés, tes avis étaient un complément idéal à la vision de Yanick. Je remercie aussi chaleureusement Thierry Alboussière pour toutes ces discussions sur la thermo, dommage que l'on ait pas eu le temps de causer un peu convection ! Un

grand grand merci aussi à Jean-Phillipe Perillat, Renaud Deguen et Nicolas Coltice qui ont toujours pris le temps de répondre à mes questions naïves quand je butais tout seul dans mon bureau...

Venons-en au cas Yanick Ricard, mon directeur de thèse. En école, j'ai appris les bases de la géologie. En master 2, j'ai appris les bases de la programmation. Intéressé par les deux, j'avais souhaité coder de la géologie en doctorat. Grâce à toi, Yanick, j'ai pu rajouter une troisième pierre à l'édifice : les bases de la géophysique ! Je te suis extrêmement reconnaissant du temps que tu m'as consacré (en particulier lorsque ton agenda devenait incroyable, tu as toujours su me garder des créneaux), de tes nombreux conseils et de la liberté que tu m'as accordé dans mon travail. Ta méthode de travail extrêmement rigoureuse (des résultats identiques doivent l'être au moins jusqu'à la 74ème décimale sinon on recommence tout ;-)) m'a énormément apporté. Certes j'ai encore des progrès à faire, mais il est clair que mes idées en pagaille avaient besoin d'être canalisées. J'ai beaucoup apprécié travailler en ta compagnie. Bon OK, t'es plutôt nerveux comme gars, mais on a toujours réussi à travailler dans d'excellentes conditions. Pour l'ensemble de ces moments passés ensemble, le savoir que tu m'as enseigné et pour qu'à l'avenir je ne parle plus de formules, Yanick, je te dis un grand merci.

Je profite aussi de cette occasion pour remercier ceux qui m'ont soutenu dans mon choix de poursuivre mes études en doctorat. Un grand merci à Jean-Marc Montel de m'avoir dirigé vers Yanick lorsque j'étais à la recherche d'une thèse. Merci aussi à Guillaume Caumon d'avoir soutenu ma candidature et de m'avoir fait confiance alors que je n'étais pas tout à fait un élève modèle...

Je souhaite aussi remercier celles et ceux qui, au delà du cercle du travail, ont aussi contribué au bon déroulement de mes trois ans de thèse à Lyon. Je remercie ainsi sincèrement le Club de FootAm des Gones de Lyon ainsi que tous les Boyz de la section senior. Vous m'avez fait découvrir une passion incroyable dont les valeurs vont bien au delà du sport.

Un grand grand merci à mon Thib qui à relu toute la partie Thermo de la thèse, à Leslie qui s'est occupé de l'introduction et à ma douce pour la partie convection ! Merci mon Bonobo pour toutes ces séances de coaching ;-). Merci beaucoup ma Piline pour ton aide précieuse pour la préparation de toutes ces douceurs ! Merci à tous les copains de vous être déplacé pour ce wknd de soutenance. C'était vraiment un grand bonheur de pouvoir partager ça avec vous. Merci mon Bdoin, Jess, Yo, Sandy (tkd pas tu étais dans notre coeur petit chat), Mathilde, Nanais, Mathieu, PhiPhi, Charlotte (la prochaine fois je mettrai un jogging pour que tu te concentres sur les slides), Thib, Pôline, Thib, Martinez, Mumu, Jé, Pierrot, Duki (toi aussi t'es dans notre coeur mon

Duke), Fab, Thieu (ben matouf t'étais ou ? je te kiffe grave alors ca va), Max, Leslie, Flora, Gaspouz, Pierre S. (qui aurait pu faire partie du Jury) et Pat dit le Bonobo.

Je remercie du fond du coeur toute ma petite famille, et particulièrement mes parents qui m'ont donné la chance de faire toutes ces études... Merci mon Papounet de m'avoir donné le goût pour la Science depuis mes plus jeunes années. Merci la mère des Fouines pour ton soutien depuis toujours.

Enfin, pour celle qui, pendant plus de trois ans, a supporté au quotidien : les mots océan de magma - Yanick - liquidus et les formules du style "attends 2 sec, je lance des calculs vite fait" ou "j'ai bientôt fini de [...] encore qqes corrections et j'ai des résultats de ouf" ; ma luxation du petit doigt ; ma luxation de l'épaule, mon élongation des adducteurs, mon conflit postérieure à la cheville, mon bleu à la fesse gauche, mes fractures du moral ; mes crises d'eczéma ; les wkds où je ne voulais pas sortir parce que j'avais match ; les wkds où je ne voulais pas sortir parce j'avais océan de magma ; les wkds où je ne voulais pas sortir parce je voulais faire de la musique ; les wkds où je trouvais qu'elle décidait trop de ce qu'on faisait le wk... Ô Douce des douces, Coeur de beauté, Rêve des anges, Reine des princesses douces, Amour des douceurs, Beauté Princesse des coeurs, moi je sais que tu es la plus douce de toutes. Merci d'avoir supporté toutes ces misères. Tu es tellement douce que les anges rêvent de toi. Maintenant que la tempête est passée, je m'attèle à la conquête de tous les trésors que tu mérites !

Abstract

Early in the history of terrestrial planet, heat of accretion, radioactive decay and core-mantle segregation may have melted the silicate mantle significantly. Magma ocean evolution depends on both physical properties of materials at relevant P-T conditions and the complex dynamics of a convecting crystallizing mantle. Present deep Earth mantle structures might be directly linked to the crystallization of a potential magma ocean.

We propose a complete thermodynamic model of the solid-liquid equilibrium in the MgO-FeO-SiO₂ system which allows to compute self-consistently crystallization sequence at deep mantle conditions (Boukaré et al., 2015). It synthesizes various kind of data (observed and computed equations of state, melting curves, Mg/Fe partitioning). The present study shows that, at thermodynamic equilibrium, the first solids that crystallize in the deep mantle are lighter than the liquid as they are more Mg-rich. This further enriches the melt in iron and this residual melt becomes much denser than the solid phase. Both the anti-freeze effect of iron and its high density suggest a mantle crystallization scenario similar to that described in Labrosse et al. (2007) where the ULVZ are iron rich and very fusible remnants of a primordial basal ocean.

In addition, we have developed a multiphase convection code accounting for solid-liquid phase change, compaction and fractional crystallization. This mechanical model is dedicated to the investigation of the effects of various temperature profile and solid liquid density cross-overs on the dynamics of a crystallizing mantle. Even if the dynamic of turbulent magma ocean seems difficult to investigate numerically, our model is totally relevant when melt fraction reach the rheological transition from highly turbulent to solid-state like convection. In this thesis, we show preliminary models illustrating the effect of chemical density contrasts between melt and solid in the case of univariant crystallization. In these simulations, we observe the snow regime when liquids are denser than solids and crystallisation proceeds from the bottom. Using this model, further studies accounting for fractional crystallisation would allow to investigate, for the first time, the issue of fractional crystallization (generating density contrast) coupled to thermal convection in the case of magma ocean solidification. This issue appears now crucial for understanding the evolution of terrestrial magma ocean.

Keywords : Early earth, deep mantle, magma ocean dynamics, high pressure thermodynamics, crystallization sequence, melt density at high pressure, iron partitioning between silicate melt and solid, multiphase flow.

Résumé

Dans les premiers instants de l'histoire des planètes telluriques, la chaleur d'accrétion, le chauffage radioactif et la différenciation noyau-manteau apparaissent comme des sources d'énergie capables de fondre le manteau terrestre significativement. L'évolution d'un océan de magma suite à ces événements catastrophiques dépend des propriétés physiques des matériaux silicatés en conditions mantelliques et de la dynamique convective complexe d'un manteau en cristallisation. Actuellement, certains auteurs proposent que la structure actuelle du manteau profond pourrait être associée à des reliques de la cristallisation d'un océan de magma primitif.

Nous avons développé un modèle thermodynamique capable de modéliser les équilibres de phase solide-liquide dans le système MgO-FeO-SiO_2 . Ce modèle permet de calculer de façon auto-cohérente des séquences de cristallisation dans les conditions du manteau profond (Boukaré et al., 2015). A partir de ce modèle, nous avons montré que le magma s'enrichit progressivement en fer au cours de la cristallisation. Le liquide résiduel devient ainsi plus dense que la phase solide. L'augmentation de la teneur en fer augmentant la densité et diminuant la température de fusion des liquides, ce modèle thermodynamique suggère un scénario de cristallisation de l'océan de magma similaire à celui proposé par (Labrosse et al., 2007). Celui-ci prédit que les anomalies sismiques de faibles vitesses observées actuellement à la base du manteau, seraient des composés fusibles riches en fer, vestiges de la cristallisation d'un océan de magma primitif.

Afin d'étudier l'influence de ce contraste de densité et des profils de liquidus sur la dynamique syn- cristallisation d'un océan de magma, nous avons développé un code de convection multiphasique intégrant changement phase, percolation/compaction et cristallisation fractionnée. Dans ce mémoire, nous présentons des modèles dynamiques préliminaires de cristallisation dans le cas univariant. Ceux-ci permettent de mettre en évidence le régime de neige lorsque les liquides sont plus denses et que la cristallisation procède du bas vers la surface. L'implémentation de la cristallisation fractionnée dans ce modèle dynamique (dont les équations ont déjà été développées dans cette thèse), permettra d'étudier, pour la première fois, le couplage entre la cristallisation fractionnée (qui génère des contrastes de densité) et la dynamique convective pour un océan de magma. Cet aspect reste crucial pour la compréhension de l'évolution du manteau terrestre primitif.

Mots clés : Terre primitive, manteau profond, dynamique des océans de magma, thermodynamique de hautes pressions, séquence de cristallisation, densité des liquides silicatés, écoulement multiphasique.

Table des matières

1	Structure, composition et évolution du manteau profond. Pourquoi parler d'océan de magma ?	1
1.1	Généralités	3
1.2	Structure et composition du manteau profond actuel	4
1.2.1	Indices sismologiques	4
1.2.2	Indices minéralogiques	8
1.2.3	Indices Géochimiques	11
1.3	Evolution des hétérogénéités mantelliques	18
1.3.1	Indices Géochimiques	18
1.3.2	Indices Géodynamiques	19
1.4	Génération d'hétérogénéités chimiques par cristallisation d'un océan de magma primitif	25
1.5	Objectifs de thèse	39
2	Thermochimie de la cristallisation du manteau terrestre	41
2.1	Présentation	43
2.2	Etat de l'art	45
2.2.1	Reproduire les conditions des intérieurs planétaires	45
2.2.2	Liquidus et solidus	52
2.2.3	Les contrastes de densité entre solides et liquides	59
2.2.4	Fractionnement chimique entre solides et liquides	66
2.2.5	"In a nutshell"...	73
2.3	Thermodynamique dans le système MgO-FeO-SiO ₂	74
2.3.1	L'approche auto-cohérente ("self-consistent") en thermodynamique	74
2.3.2	Remarques sur les équations d'état	77
2.3.3	Construction de la base de donnée thermodynamique	82
2.3.4	Energie de Gibbs des <i>end-members</i> solides	85
2.3.5	Energie de Gibbs des pôles purs (<i>end-members</i>) des liquides	86
2.3.6	Écriture des équilibres thermodynamiques dans le système MgO-FeO-SiO ₂	92
2.4	Détermination des paramètres thermodynamiques	98
2.4.1	Modèle thermodynamique direct	98
2.4.2	Inversion	101

2.5	Schéma d'implémentation de la cristallisation	106
2.6	Résultats	108
3	Convection multiphasique d'un océan de magma	127
3.1	Présentation	129
3.2	Modèle biphasique	130
3.2.1	Volume de contrôle et moyennage	131
3.2.2	Conservation de la masse	132
3.2.3	Conservation de la quantité de mouvement	133
3.2.4	Conservation de l'énergie	140
3.2.5	Expression finale des équations de conservation de la quantité de mouvement	142
3.3	Adimensionnalisation	143
3.4	Introduction des espèces chimiques dans le modèle biphasique	145
3.4.1	Tranposition des équations de conservation de 2 à 4 phases . .	146
3.4.2	Définition de Γ_1 et Γ_2 - Paramétrisation de la cristallisation fractionnée	147
3.5	Résolution numérique	149
3.5.1	Résolution de l'équation de Navier-Stokes pour le milieu moyen en différences finies	152
3.5.2	Résolution de la loi de Darcy généralisée	152
3.5.3	Schéma d'advection/diffusion	154
3.6	Modèles préliminaires de cristallisation d'océan de magma	157
3.6.1	Objectifs des simulations	157
3.6.2	Résultats	161
3.7	Conclusion	168
4	Conclusion	171
Appendices		
A	Annexes	181
A.1	Stencil de l'équation de Stokes à viscosité variable	183
A.2	Stencil pour le schéma alternatif de la résolution de l'équation de Darcy généralisée	184
A.2.1	Dans la direction $\hat{\mathbf{x}}$	184
A.2.2	Dans la direction $\hat{\mathbf{z}}$	185

A.3	Stencil pour le schéma exacte de la résolution de l'équation de Darcy généralisée	186
A.4	Expression du transport des phases et de la température par la méthode des directions alternées	186
A.4.1	Transport des phases	187
A.4.2	Transport de la température	187
A.5	Le schéma de Peaceman and Rachford (1955)	190
A.6	Stratification chimique du jeune manteau solide	191
Bibliographie		193

Table des figures

- 1.1 Structure radiale de la Terre, *Preliminary Reference Earth model*(PREM) (Dziewonski and Anderson, 1981). Ce modèle illustre au premier ordre, les variations de vitesses d’ondes et de densité entre les compartiments principaux de la Terre : le manteau, le noyau externe et la graine solide. Sur ce modèle, le manteau inférieur, défini entre 670 et 3000 km de profondeur, présente une unique discontinuité à 2700 km qui délimite la couche D”. Source *http : //garnero.asu.edu/research_images/images_all.html*. 4
- 1.2 (En haut) Carte des anomalies de vitesses à la base du manteau (McNamara et al., 2010). Celle-ci permet de distinguer les anomalies de vitesses négatives de faibles amplitudes à grandes échelles (LLSVPs en rouge clair) des anomalies de vitesse négatives de fortes amplitudes très localisées (ULVZs en rouge foncé). Les ULVZs semblent se répartir sur les bords des LLSVPs. Actuellement, seules les études régionales (non disponibles pour l’ensemble de la CMB) permettent d’observer les ULVZs. Cette carte présente les zones où l’on a détecté des ULVZs (patch rouge) et les zones où la présence d’ULVZs est peu probable (patch bleu). Ainsi, d’autres ULVZs n’ont peut-être pas encore été découvertes. (En bas) Carte des anomalies de vitesses positives (i.e. rapides) à la base du manteau (Lay, 2007). Ces zones ont souvent été associées à des reliques des plaques plongeantes froides (*paléo-slab*). Cependant certaines de ces anomalies ont été observées dans des zones chaudes (e.g., Pacifique central (Russell et al., 2001)) 6

- 1.3 (En haut) Assemblages minéralogiques stables pour une composition pyrolitique en fonction de la pression et de la température. (ol, olivine; opx, orthopyroxènes; cpx, clinopyroxène; gt, grenat; sp, spinel; fp, ferropericlasé; wa, wadsleyite; ri, ringwoodite; st, stishovite; ak, akimotoite; pv, bridgmanite (pérovskite magnésio-ferreuse); capv, pérovskite calcique). Ces modèles sont issus de calculs thermodynamiques d'équilibre de phase (voir aussi Matas (1999); Mattern et al. (2005); Ricard et al. (2005)). Un géotherme approximatif (isentropique à 1600K) est représenté en rouge. (En bas) Vitesses des ondes S calculées à partir des assemblages minéralogiques obtenus par les modèles thermodynamiques d'équilibre de phase. Ce modèle montre que les transitions de phases minéralogiques (principalement $ol \rightarrow wa \rightarrow ri \rightarrow pv$) explique les discontinuités de vitesses du manteau déterminées par le modèle PREM. Attention, la pression 22 GPa (figure du haut) correspond à une profondeur d'environ 670 km (figure du bas). Source : Stixrude and Lithgow-Bertelloni (2005). 10
- 1.4 Représentation tridimensionnelle de la composition des laves terrestres. À partir des compositions isotopiques du strontium ($^{87/86}\text{Sr}$), du néodyme ($^{143/144}\text{Nd}$), du plomb ($^{206/204}\text{Pb}$) et de l'hélium ($^3/4\text{He}$, Stracke et al. (2005)), non représenté ici mais associé à la composition FOZO), il est possible de définir cinq compositions (EM-1, EM-2, DMM, HIMU et FOZO) capables d'expliquer l'ensemble des compositions des laves terrestres. Cette figure est un exemple de l'hétérogénéité chimique du manteau. La question est de savoir si les compositions de ces laves sont représentatives du manteau profond. Source : S.R. Hart dans (Hofmann, 2007). 13
- 1.5 Comparaison de la composition chimique du manteau avec celle d'une chondrite carbonées (CI) (McDonough and Sun, 1995). Les abondances des éléments sont normalisées par l'abondance du magnésium. À l'exception du silicium, les éléments réfractaires (i.e. à hautes températures de condensation) et lithophiles sont présents en proportion chondritique. Afin d'expliquer cette anomalie, certains auteurs ont proposé l'hypothèse selon laquelle le manteau terrestre devait contenir un réservoir caché riche en Si (e.g., Ohtani (1985)). D'autres auteurs estiment que cette anomalie pourrait témoigner de l'incorporation de silicium dans le noyau (Gessmann et al., 2001). 15

- 1.6 Comparaison de la composition isotopique du néodyme ($^{142/144}\text{Nd}$) de la Terre avec quatre groupes de météorites : les chondrites carbonées (C), les chondrites ordinaires (O), les chondrites à enstatites (E) et les eucrites basaltiques. Si l'on corrige la composition des chondrites carbonées biaisée par l'effet d'une nucléosynthèse hétérogène (Andreasen et al., 2008), toutes les chondrites présentent un écart systématique de -20 ppm par rapport à la Terre. Y a-t-il une raison de croire que la Terre est une exception dans le système solaire ? Si non, la Terre doit contenir un réservoir caché pauvre en ^{142}Nd . Source : (Carlson and Boyet, 2008). 17
- 1.7 Comparaison des compositions isotopiques en néodyme (^{142}Nd) de roches terrestres d'âges différents. Les compositions sont normalisées par la composition en ^{142}Nd des roches actuelles (différente de celle des météorites, voir figure 1.6). Les roches anciennes (~ 3.8 Ga) présentent un excès en ^{142}Nd par rapport aux roches actuelles. Cet excès croît avec l'âge des roches et atteint la valeur actuelle à environ 3 Ga. Le ^{142}Nd étant issu de l'isotope ^{146}Nd à courte demi-vie (103 Ma), l'excès en ^{142}Nd s'explique uniquement par des processus de fractionnement primitif (> 4 Ga). Le retour à une valeur actuelle en 1 Ga, semble indiquer une réhomogénéisation du manteau. Source : Rizo et al. (2013). 20
- 1.8 Illustration des deux mécanismes de mélange dans le cas des hétérogénéités passives : *stirring* (en haut) et dispersion spatiale (en bas). (En haut) La diffusion chimique est très peu efficace dans solides. En raison de son aspect à l'échelle du manteau, Allègre and Turcotte (1986) ont nommé ce phénomène *marble cake convection*. (En bas) La dispersion spatiale (*dispersal*) désigne le processus qui, au cours du temps, disperse dans l'espace une hétérogénéité initialement localisée. Les figures (a) et (b) illustrent l'effet du profil de viscosité dans le manteau sur le mécanisme de dispersion. Dans le cas d'une viscosité uniforme (a), la convection mantellique distribue l'hétérogénéité presque uniformément en 3 Ga. Lorsque que la viscosité est supérieure ($\sim 30\times$) dans le manteau inférieur (670 km - 2900 km), l'hétérogénéité est encore au stade de l'étirement dans le manteau profond à l'issue de 3 Ga de convection. Source : Tackley (2007). 22

- 1.9 Diagramme de stabilité pour la convection thermique à deux couches en fonction de l'épaisseur a (caractérisant la différence d'épaisseur entre les deux couches) et du nombre de flottabilité B (caractérisant la différence de densité entre les deux couches) (Le Bars and Davaille, 2004b). **Jaune** : les deux couches sont rapidement mélangés. **Vert** : les deux couches convectent indépendamment. L'interface entre les deux couches est horizontale. **Rouge** : l'interface entre les deux couches forme des dômes. Le matériel dense peut être légèrement entraîné par couplage visqueux mais pas assez pour être mélangé. **Violet** : Régime transitoire entre les régimes jaune et rouge. **Bleu** : la couche fine ne convecte pas. Cette étude montre que pour une flottabilité supérieure à 1 (atteignable avec un enrichissement en fer inférieur à 6%), la convection à deux couches isolées est stable. Source : Tackley (2007) d'après Le Bars and Davaille (2004b). 24
- 1.10 Structure sismique (en haut) vs structure géodynamique (en bas) (Garnero and McNamara, 2008). Il est possible d'obtenir des modèles dynamiques s'approchant de la structure du manteau profond observé par les sismologues. Dans cette expérience numérique, une couche horizontale de 255km d'épaisseur est placée initialement à la base du manteau. Des structures ressemblant à des LLSVPs sont générées automatiquement par la convection mantellique contrainte par le déplacement des plaques tectoniques en surface pendant 119 Ma. Les nombres adimensionnés utilisés sont : $Ra : 1.4 \times 10^8$, $B = 0.8$, saut de viscosité à 670km de profondeur puis augmentation linéaire de la viscosité dans le manteau inférieur jusqu'à 300 fois supérieure au manteau supérieur. 26
- 1.11 Influence du paramètre de Grüneisen γ des liquides silicatés sur les zones en cristallisation de l'océan de magma terrestre. Le profil de température (l'isentrope) dans l'océan de magma est contrôlé par le paramètre de Grüneisen. Pour un liquidus donné, la cristallisation peut débuter dans le manteau supérieur pour des valeurs de γ élevées ou à la base du manteau pour des valeurs γ faibles. Les isentropes issues du paramètre de Grüneisen actuellement admis figurent en trait plein (jaune, orange et rouge) (Thomas et al., 2012; De Koker and Stixrude, 2009; de Koker et al., 2008). Source : Mosenfelder et al. (2009). 30

1.12	Influence de la température du liquidus sur les zones en cristallisation d'un océan de magma. (En haut) Le gradient du liquidus est sous-isentropique pour le manteau inférieur. Dans ce cas, la cristallisation de l'océan de magma débute au milieu du manteau. (En bas) Le gradient du liquidus est super-isentropique, la cristallisation du manteau débute à la CMB. Il est important de pouvoir distinguer ces deux scénarios car ceux-ci entraînent des temps de cristallisation du manteau radicalement différents (voir figure 1.14). Source : Thomas et al. (2012).	31
1.13	Scénario de cristallisation d'océan de magma en fonction de la position relative du liquidus par rapport à l'isentrope dans l'océan de magma (voir figure 1.12). (À gauche) Le liquidus est super-isentropique. La cristallisation de l'océan de magma s'effectue de la CMB vers le haut (figure de Solomatov (2000)). (À droite) Le liquidus intersecte l'isentrope au milieu du manteau. Le manteau supérieur (en gris) a rapidement (à la même vitesse que le scénario décrit à gauche) cristallisé du milieu vers le haut. L'océan de magma basal (en jaune) cristallise lentement vers la CMB (figure de Labrosse et al. (2007)).	32
1.14	Temps de cristallisation du manteau terrestre en fonction de la position du liquidus du manteau par rapport à l'isentrope de l'océan de magma. (À gauche) La cristallisation du manteau s'effectue du bas vers la surface. Le refroidissement est contrôlé par le flux de chaleur à travers l'atmosphère primitive. Ce dernier dépend de la taille de l'atmosphère et de sa composition en gaz à effet de serre (principalement CO ₂ et H ₂ O). Cette figure décrit l'évolution de la fraction de solide dans le manteau en fonction du temps pour trois compositions en gaz à effets de serre (0% H ₂ O et 0.6% CO ₂ ; 0.5% H ₂ O et 0.1% CO ₂ ; 0.05% H ₂ O et 0.01% CO ₂) et la profondeur initiale de l'océan de magma (500km, 1000km et 2000km). Pour ce scénario, le manteau cristallise en moins de 6 Ma (Elkins-Tanton, 2008). (À droite) Evolution de l'épaisseur de l'océan de magma basal en fonction du temps. Ce modèle débute lorsque le manteau supérieur a atteint 60% de solide. La cristallisation de l'océan de magma basal s'effectue du haut vers la CMB. On peut noter l'importance du chauffage radioactif au début de l'histoire de l'océan de magma basal. Pour ce scénario, des reliques de la cristallisation du manteau pourraient résider actuellement à la CMB (Labrosse et al., 2007).	36

- 2.1 (À gauche) Illustration d'une installation de canon à onde de choc. Extrait de *cdac.carnegiescience.edu*. (À droite) Illustration du principe du canon à onde de choc. On comprime l'air situé entre le piston et la valve de l'entrée du canon (zone H). Dès que la pression est assez grande, la valve cède. L'air qui s'engouffre dans le canon accélère ainsi l'impacteur. L'impact de celui-ci sur la cible génère une onde choc qui permet de déterminer les paramètres élastiques de l'échantillon. Extrait de [Phillipe, 2001]. 46
- 2.2 Chemins Hugoniots associés à la compression dynamique d'une olivine (Mg_2SiO_4). (À gauche) Chemin Hugoniots dans l'espace u_s (vitesse de l'onde de choc) - u_p (vitesse locale de la particule). (À droite) Chemin Hugoniots dans l'espace *pression* – *densité*. Les relations de Rankine-Hugoniots relient la figure gauche et la figure droite par la conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie. Ces chemins mettent en évidence pour chaque phase minéralogique (Forstérite et Wadsleyite) différents régimes de compression : basse pression (*Low Pressure Phase*, LPP), intermédiaire (*Mixed Phase*, MP), haute pression (*High Pressure Phase*, HPP) et liquide (*melt*). Extrait de Mosenfelder et al. (2007). 47
- 2.3 (À gauche) Photo d'une d'une enclume à diamant. Le diamètre des tablettes des diamants se situe généralement entre 10 et 700 μm . (À droite) Schéma simplifié illustrant les trajets des rayons X permettant d'analyser l'échantillon pendant la compression par les diamants. Gillet (2004) *ENS-Planète Terre*, Philippe Gillet. 48
- 2.4 Gradient thermique en cellule à enclumes à diamants. (À gauche) (Boehler, 2000). (À droite) (Murakami et al., 2004). Ces figures ne doivent pas être interprétées comme le cas général. Elles illustrent, à titre indicatif, les différences éventuelles de gradient thermique entre les expériences en cellule à diamants. 50

- 2.5 Structure moléculaire de l'olivine liquide en dynamique moléculaire ab-initio. Les sphères rouges représentent les atomes d'oxygène libres. Les polyèdres bleus représentent les polyèdres de coordination de l'atome de silicium. Les points jaunes illustrent la position des atomes de magnésium. (À gauche) Snapshot à 0 GPa. La structure à basse pression, relativement aérée, est caractérisée par une coordinence de l'atome de silicium de 4 (les polyèdres sont des tétraèdres). Il y a encore beaucoup d'atomes d'oxygène libres. (À droite) Snapshot à 175 GPa, la structure compacte du liquide est associée à une coordinence de l'atome de silicium de 6 limitant le nombre d'oxygènes libres par rapport à la structure basse pression. Extrait de de Koker et al. (2008). 51
- 2.6 Estimation à hautes pressions des températures de fusion des minéraux du manteau profond de Ohtani (1983) à partir des densités, incompressibilités et température de fusion à basse pression. (PK) : Pérovskite estimée à partir de l'équation d'état de Kraut-Kennedy, (PS) : Pérovskite estimée à partir de l'équation d'état de Simon, (M) : Periclase, (F) : Wustite, (MF) : Magnetowustite, (E) Enstatite. Ces calculs comptent parmi les premières estimations de température de fusion dans les conditions de pression du manteau profond. Extrait de Ohtani (1983). 53
- 2.7 Mesures expérimentales des liquidus (rouge) et solidus (bleu) des quatre compositions mantelliques : péridotite, chondrite, basalte et pyrolite. 55

- 2.8 (À gauche) La colonne de gauche illustre les contraintes apportées par le solidus d'une composition pyrolitique (en haut, (Nomura et al., 2014)) ou d'une composition chondritique (en bas, (Andrault et al., 2011)) sur l'état thermique de la limite noyau manteau (*core-mantle boundary, CMB*). Étant improbable que le côté silicaté de la CMB soit énormément fondu, la température à la CMB est en quelque sorte majorée par le solidus d'une composition pyrolitique (Nomura et al., 2014). On peut aussi utiliser cet argument dans l'autre sens en invoquant la présence d'un manteau partiellement liquide uniquement dans le cas d'un noyau chaud (Andrault et al., 2011). (À droite) La colonne de droite décrit l'influence de la courbure du liquidus sur la localisation des premiers cristaux dans la cristallisation d'un océan de magma globale (Thomas et al., 2012). Pour une composition périclétique (en haut), l'intersection de liquidus avec l'isentrope s'effectue au milieu du manteau tandis que pour une composition chondritique (en bas) celle-ci se situe à la CMB. 58
- 2.9 Tentatives d'extrapolations des densités de magmas de composition périclétique, komatiitique et basaltique (MORB) à partir de données de basse pression (<30 GPa) (Agee, 1998). Des résultats similaires ont été obtenus auparavant par Ohtani (1983); Miller et al. (1991). Extrait de Agee (1998). 61
- 2.10 Étude comparée de MgO (à gauche) et MgSiO₃ (à droite) par dynamique moléculaire *ab-initio* et compression dynamique par onde de choc. Les courbes de fusion (en noir en haut) respectent la densité des liquides et des solides (en bas) honorant ainsi la pente de Clapeyron. Attention, les densités représentées sont celles qui correspondent au chemin pression-densité de l'Huguoniot (en rouge en haut). L'augmentation de la densité du melt par rapport au solide le long de l'Huguoniot ne doit pas être confondue avec une inversion de densité du liquide et du solide sur la courbe de fusion. Les figurés décrivent les densités obtenus précédemment par expérience de choc (voir références dans (De Koker and Stixrude, 2009)). Extrait de De Koker and Stixrude (2009). . . . 63
- 2.11 Facteur de structure (gauche) associé à sa fonction de distribution radiale (droite) d'un basalte liquide. Extrait de Sanloup et al. (2013). . . 64

2.12	Contraste de densité entre le manteau solide actuel (courbe verte) et un liquide d'une composition basaltique (courbe rouge). Entre 15 et 25 GPa, le magma est plus dense que le manteau tandis qu'entre 25 et 35 il redevient moins dense. Cette fenêtre comprise entre 15 et 35 GPa pourrait ainsi constituer un piège à magma basaltique puisque celui-ci ne pourrait franchir les barrières gravitationnelles à 15 et 35 GPa. Extrait de [Sanloup et al, 2012].	65
2.13	Diagramme de flottabilité des magmas en fonction de la teneur en fer et en silice. (À gauche, Funamori and Sato (2010)) La densité du liquide est comparée à une composition de solide contenant différentes teneurs en fer (0%, 10%, 20%). (À droite, Thomas et al. (2012)), la densité du liquide est comparée à celle d'une pervoskite aux conditions de température et de pression de la limite noyau-manteau. Ce type de diagramme peut-être utilisé pour estimer la densité des <i>Ultra Low Velocity Zones (ULVZ)</i> mais n'est pas forcément pertinent dans le cadre de la cristallisation d'un océan de magma. En effet, la composition du solide, n'est pas celle d'une péridotite ou d'une chondrite, mais évolue au cours de la cristallisation d'un solide très réfractaire vers un solide beaucoup plus fusible.	67
2.14	Valeurs de coefficients de partage en fonction du rayon atomique et de la valence. Les paraboles sont centrées sur la taille du site d'occupation d'environ 1.2 angström. Extrait de Blundy and Wood (1994).	69
2.15	Coefficient d'échange K entre liquide et solide à hautes pressions. Extrait de Trønnnes et al. (1992).	71
2.16	Dernières mesures de coefficients de partage entre solide et liquide à hautes pressions (< 150 GPa). Les figurés roses, bleus et verts désignent respectivement les travaux de Tateno et al. (2014), Nomura et al. (2011) et Andraut et al. (2012). Extrait de Tateno et al. (2014).	73
2.17	Illustration des relations de maxwell. https : en.wikipedia.org/wiki/Maxwellrelations . Voir aussi (Poirier, 2000). . .	75

2.18	(En haut) Potentiels interatomiques répulsifs issus de l'équation de Birch Murnaghan au 3 ^{ème} ordre (Hofmeister, 1993). En fonction des valeurs de K' , ces fonctions n'adoptent pas toujours la forme d'un puits de potentiel. Par exemple, le minimum n'est pas toujours situé à $r = r_0$ et le potentiel de répulsion s'avère infiniment négatif pour $r/r_0 \ll 1$ et pour des faibles valeurs de K' . (En bas) Intégrale de l'équation de Birch-Murnaghan au 3 ^{ème} ordre (équation 2.23). Cette fonction décroît lorsque le volume tend vers l'infini. Celle-ci ne ressemble pas non plus à un puits de potentiel.	80
2.19	Reproduction du potentiel thermodynamique de De Koker and Stixrude (2009) pour $(\text{SiO}_2)_l$ à partir de notre modèle thermodynamique.	90
2.20	Schéma du code numérique de cristallisation.	107
3.1	Diagramme de phase simplifié illustrant le lien entre la fraction de liquide (proportion du trait jaune par rapport à la largeur de la "loupe") et la température. Pour une composition en fer donnée (e.g., $X^H = \phi_2 + \phi_4$), le diagramme de phase relie la variation de la température et la variation de la fraction de liquide à l'équilibre thermodynamique. La variation de la température est aussi liée à la variation de la fraction de liquide via l'équation de conservation de l'énergie (le changement de phase coûte de l'énergie).	148
3.2	Maillage décalé sur une grille régulière. La résolution des équations de conservation de la masse et de la température en volumes finis nécessite la définition des flux (ou des vitesses, points verts) sur les bords de la maille et des quantités à conserver (ϕ et T) au milieu (point noir). Les vitesses seront calculées en fonction de courant Ψ au milieu des côtés (points verts) . La fonction de courant Ψ est ainsi définie sur les coins de la maille (points rouges).	151
3.3	Maillage 1D simplifié. Flèches vertes : l'advection s'effectue dans le sens positif (\mathbf{v}^+). Flèches rouges : l'advection s'effectue dans le sens négatif (\mathbf{v}^-). En accord avec le maillage décalé (figure 3.2), on a $\mathbf{v}_L = \mathbf{v}(i)$ et $\mathbf{v}_R = \mathbf{v}(i + 1)$	155
3.4	Limiteur de flux définissant le schéma <i>superbee</i> (équation 3.104). . .	158

- 3.5 Flux de chaleur adimensionné en haut du domaine pour les expériences décrites dans la partie 3.6.2. Ces expériences ont été effectuées à plusieurs nombres de Stefan (St). (Expérience 1) La flottabilité est nulle (*neutral buoyancy*, orange). (Expérience 2) Le liquide est plus léger que le solide (*light melt*, bleu). (Expérience 3) Le liquide est plus dense que le solide (*dense melt*, vert). (Expérience 4). Viscosité variable (VV). La cristallisation s'effectue du bas vers le haut et le liquide est léger (magenta). La cristallisation s'effectue du haut vers la bas et le liquide est dense (violet). 162
- 3.6 Expérience 1 : le contraste de densité entre liquide et solide est nul, $B=0$. En haut $\Delta T_m = 2000$ K ($S_t = 0.2$), au milieu $\Delta T_m = 1500$ K ($S_t = 0.3$) et en bas $\Delta T_m = 750$ K ($S_t = 0.6$). Flux et vitesses (colonne 2 et 3 des profils 1D) sont normalisés par la valeur maximale. Dans ces expériences, les solides et les liquides ont la même vitesse que le milieu moyen. Leur moyenne horizontale est donc nulle ($\nabla \cdot \bar{\mathbf{v}}_z = 0$). La colonne "VZ" décrit ainsi du bruit numérique. 164
- 3.7 Expérience 2 : le liquide est plus léger que le solide, $B = +0.8$. En haut $\Delta T_m = 2000$ K ($S_t = 0.2$), au milieu $\Delta T_m = 1500$ K ($S_t = 0.3$) et en bas $\Delta T_m = 750$ K ($S_t = 0.6$). 166
- 3.8 Expérience 3 : le liquide est plus lourd que le solide, $B = -0.8$. Notons que dans le cas où $\Delta T_m = 750$ K (en bas), la structure de la convection est très instable. Il neige du bas vers le haut. La "neige" s'accumule et refroidit. Lorsqu'elle est assez froide pour être plus lourde que le magma, un overturn se produit et le processus recommence. Ce phénomène est du au fait que la flottabilité des solides (i.e. la neige) est assez importante pour que la neige s'accumule sans refondre. 167
- 3.9 Effet du contraste viscosité à $\Delta T_m = 1500$ K (i.e. à nombre de Stefan constant). (En haut) Résultat de l'expérience 2 (figure 3.7). Le liquide est plus léger que le solide et la viscosité est constante. (Au milieu) Le liquide est plus léger que le solide, le solide est 100 fois plus visqueux que le liquide. (En bas) Le liquide est plus dense que le solide mais le liquidus est sous-isentropique. Le solide est 100 fois plus visqueux que le liquide. 169

- 4.1 Influence d'une stratification chimique primordiale sur l'évolution du jeune manteau solide en fonction du fractionnement en fer ($D = 0.75$, $D = 0.4$) et du profil de viscosité. Ces modélisation portent uniquement sur le manteau supérieur. Les figures décrivent le champ de composition. Le rouge correspond à la composition légère et le bleu à la composition dense en passant par le jaune/vert de densité intermédiaire. 179

CHAPITRE 1

Structure, composition et évolution du manteau profond. Pourquoi parler d'océan de magma ?

*"Maintenant, poursuivons, et percois la raison
pourquoi la terre tremble. Et tout d'abord, dis-toi
que la terre, partout, au fond comme en surface,
regorge également de cavernes venteuses,
qu'elle porte en son sein mille lacs et marais,
mille parois de roc et rocheux éboulis ;
et il faut bien penser qu'à l'abri de son dos,
mille fleuves cachés roulent leurs puissants flots
et des rocs submergés : car la chose elle-même
veut la terre partout semblable à elle-même."*

Lucrèce, *De rerum natura*, Livre VI, v. 534-543

Sommaire

1.1	Généralités	3
1.2	Structure et composition du manteau profond actuel	4
1.2.1	Indices sismologiques	4
1.2.2	Indices minéralogiques	8
1.2.3	Indices Géochimiques	11
1.3	Evolution des hétérogénéités mantelliques	18
1.3.1	Indices Géochimiques	18
1.3.2	Indices Géodynamiques	19
1.4	Génération d'hétérogénéités chimiques par cristallisation d'un océan de magma primitif	25
1.5	Objectifs de thèse	39

1.1 Généralités

L'état actuel de la Terre est défini par sa composition initiale et par les processus physiques qui la façonnent depuis sa formation. Étudier la Terre, c'est identifier et comprendre ces processus. Depuis 4.5 milliards d'années, le manteau qui représente environ 80% du volume de la Terre, joue un rôle central dans l'évolution de notre planète. La convection mantellique contrôle le refroidissement du noyau terrestre responsable du champ magnétique permettant la vie sur Terre telle qu'on la connaît aujourd'hui. Sur Terre, la convection mantellique est aussi étroitement liée à la tectonique des plaques et au volcanisme qui affectent l'atmosphère, l'hydrosphère et la biosphère. Les contributions exactes de ces différents acteurs¹ - le noyau, le manteau, l'atmosphère, l'hydrosphère, la lithosphère et la vie - dans l'évolution de la Terre demeure difficile à évaluer. En effet, chaque système (i.e acteur) s'adapte aux contraintes fixées par ses interactions avec les systèmes extérieurs affectant considérablement la prédictibilité de leurs effets dans le temps. Le climat illustre bien ces phénomènes de rétroactions. Aujourd'hui, on observe par exemple que l'augmentation de la concentration en CO₂ atmosphérique d'origine anthropique induit un réchauffement climatique global qui diminue l'efficacité d'absorption naturelle du CO₂ par les océans et la végétation. Quelles sont les conséquences de telles perturbations sur l'évolution de la Terre à court, moyen et long terme? La question de la mémoire de la Terre reste un point central en géosciences.

Ce thèse porte sur l'étude de l'hypothèse selon laquelle la structure du manteau profond actuel hérite de la dynamique du manteau dans la jeune Terre. Dans ce chapitre introductif, on procède du présent vers le passé. La première partie présente brièvement la structure actuelle du manteau profond qui témoigne de la présence d'hétérogénéités chimiques. Nous expliquerons ensuite pourquoi il y a des raisons de penser que ces hétérogénéités chimiques peuvent résider à l'interface noyau-manteau depuis la fin de l'accrétion de la Terre. Enfin, nous aborderons un processus qui semble capable de générer ces hétérogénéités : la cristallisation d'un océan de magma terrestre.

1. Bien entendu, l'évolution de la Terre dépend aussi de facteurs "externes" comme sa position par rapport au Soleil et l'emplacement de celui-ci au sein de notre galaxie.

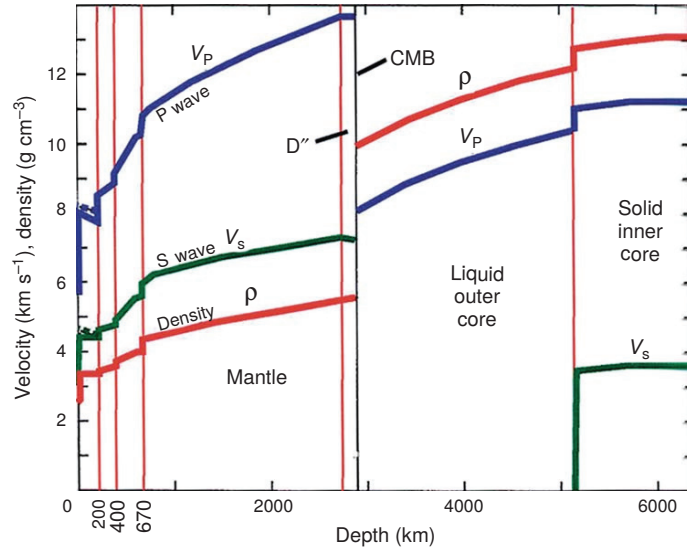


FIGURE 1.1 – Structure radiale de la Terre, *Preliminary Reference Earth model*(PREM) (Dziewonski and Anderson, 1981). Ce modèle illustre au premier ordre, les variations de vitesses d’ondes et de densité entre les compartiments principaux de la Terre : le manteau, le noyau externe et la graine solide. Sur ce modèle, le manteau inférieur, défini entre 670 et 3000 km de profondeur, présente une unique discontinuité à 2700 km qui délimite la couche D”. Source [http : //garnero.asu.edu/research_images/images_all.html](http://garnero.asu.edu/research_images/images_all.html).

1.2 Structure et composition du manteau profond actuel

1.2.1 Indices sismologiques

Bullen (1940) propose les premiers modèles réalistes de la structure de la Terre. Dziewonski and Anderson (1981) proposent un modèle radial de référence de la Terre, le modèle PREM (Preliminary Reference Earth Model) incluant la vitesse des ondes sismiques P et S, la densité, l’anisotropie radiale et l’atténuation des ondes. Ce modèle a été construit à partir de l’inversion de modes propres, de temps de trajets d’ondes de volume et de vitesses de phases d’ondes de surface. Malgré des améliorations proposées (e.g., (Kennett et al., 1995)), le modèle PREM reste largement utilisé comme modèle de référence par la communauté scientifique.

Les discontinuités observées² sur ce modèle radial de la Terre (figure 1.1) mettent en évidence les compartiments principaux de notre planète : le manteau, le noyau liquide et la graine solide³. Contrairement aux noyaux externe et interne qui présentent des profils continus de densité et de vitesses des ondes sismiques, un certain nombre de discontinuités est présent dans le manteau. À 200 km de profondeur, il y a une augmentation (débatue) des vitesses sismiques et de densité qui caractérise la fin de la *Low Velocity Zone*. La zone de transition est délimitée par deux autres augmentations de vitesses et densité à 410 et 660 km de profondeur. Enfin, on observe un changement de pente dans l'évolution des vitesses sismiques 200 km au dessus de la limite noyau-manteau (appelée CMB pour *Core-Mantle Boundary*) qui délimite une couche appelée D" (terme introduit par le modèle originel de Bullen). Nous verrons par la suite que ces discontinuités témoignent des modifications minéralogiques des roches qui composent le manteau terrestre.

À partir des années 1980, l'essor des sismomètres à larges bandes ainsi que des politiques de standardisation, de partage et d'automatisation des mesures, ouvre une nouvelle branche de la sismologie : la tomographie sismique. Celle-ci permet, grâce à l'augmentation considérable de la couverture du globe en stations sismiques, et au progrès des moyens de calculs (*hardware* et méthodes d'inversion), de faire l'imagerie du manteau terrestre en trois dimensions. Les paragraphes suivants restent axés sur la description du manteau profond situé entre 2000 et 3000 km de profondeur.

La tomographie sismique a mis en évidence une couche D" beaucoup plus complexe que celle proposée par le modèle PREM. Trois types d'anomalies majeures ont pu y être identifiés. Deux d'entre elles sont caractérisées par des anomalies de vitesse négatives (i.e., anormalement lentes par rapport au modèle PREM), les *Large Low Shear Velocity Provinces* (LLSVPs) et les *Ultra Low Velocity Zones* (ULVZs). La troisième présente des anomalies de vitesses positives.

Les parties suivantes décrivent brièvement les notions majeures émergeant des études sismiques destinées à la caractérisation de la couche D". Le lecteur peut se référer aux reviews de (Lay, 2007; Garnero and McNamara, 2008) pour une description détaillée de la structure du manteau profond imagée par la sismologie.

Les *Large Low Shear Velocity Provinces*, LLSVPs

La sismologie a permis d'identifier à la base du manteau deux zones diamétralement opposées, caractérisées par des vitesses d'ondes P et S anormalement lentes

2. Notons que ces discontinuités ont été imposées lors d'élaboration du modèle PREM.

3. Bien que la croûte terrestre soit d'une importance considérable pour l'évolution de la Terre, celle-ci ne représente qu'une partie infime de la Terre en volume (profondeur inférieure à 50 km).

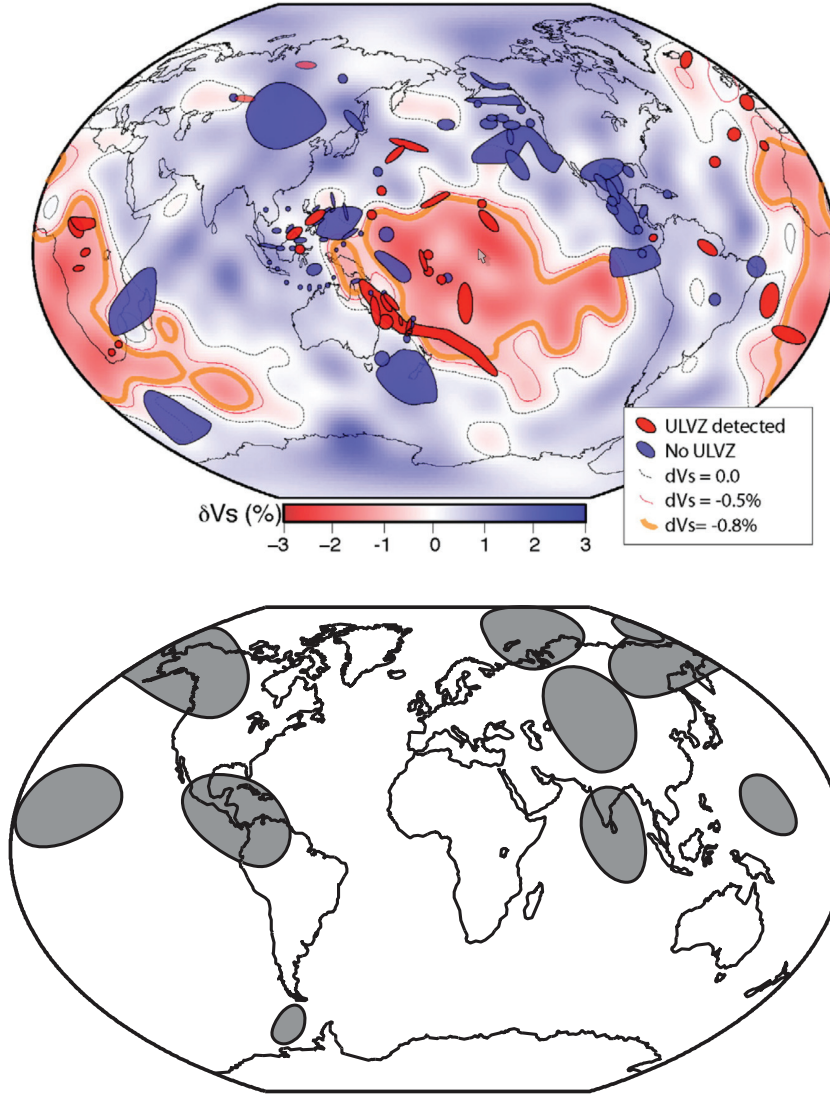


FIGURE 1.2 – (En haut) Carte des anomalies de vitesses à la base du manteau (McNamara et al., 2010). Celle-ci permet de distinguer les anomalies de vitesses négatives de faibles amplitudes à grandes échelles (LLSVPs en rouge clair) des anomalies de vitesse négatives de fortes amplitudes très localisées (ULVZs en rouge foncé). Les ULVZs semblent se répartir sur les bords des LLSVPs. Actuellement, seules les études régionales (non disponibles pour l'ensemble de la CMB) permettent d'observer les ULVZs. Cette carte présente les zones où l'on a détecté des ULVZs (patch rouge) et les zones où la présence d'ULVZs est peu probable (patch bleu). Ainsi, d'autres ULVZs n'ont peut-être pas encore été découvertes. (En bas) Carte des anomalies de vitesses positives (i.e. rapides) à la base du manteau (Lay, 2007). Ces zones ont souvent été associées à des reliques des plaques plongeantes froides (*paléo-slab*). Cependant certaines de ces anomalies ont été observées dans des zones chaudes (e.g., Pacifique central (Russell et al., 2001)) .

par rapport à PREM, les LLSVPs (figure 1.2) (e.g., Trampert et al. (2004); Ishii and Tromp (1999)). Actuellement, les sismologues estiment que ces anomalies s'étendent latéralement sur plus de 15000 km à la CMB et présentent une épaisseur maximale (dans la direction radiale de la Terre) d'environ 1000 km (Garnero and McNamara, 2008). Ces observations sont partagées par plusieurs modèles de vitesses d'ondes S utilisant des méthodes différentes (Lekic et al., 2012). Enfin, l'amplitude de ces anomalies s'avère plus importante pour les ondes S ($\sim 4\%$) que pour les ondes P ($\sim 1\%$) et les bords de ces structures semblent particulièrement abrupts (Luo et al., 2001; To et al., 2005). Une anomalie purement thermique s'étalant par diffusion, ces caractéristiques favorisent l'hypothèse d'hétérogénéités chimiques (hypothèse qui reste cependant favorisée par d'autres auteurs, e.g., Schuberth et al. (2009)).

Les *Ultra Low Velocity Zones*, ULVZs

Les ULVZs se distinguent par une réduction de vitesses des ondes ($\sim 10\%$ pour les ondes P et $\sim 30\%$ pour les ondes S) beaucoup plus importantes que celle des LLSVPs (Garnero et al., 1998; Thorne et al., 2004). Compte tenu de la dimension spatiale de ces structures (< 50 km d'épaisseur), la cartographie complète des ULVZs à la base du manteau reste difficile. Pour l'instant, on peut seulement distinguer les zones où l'on a observé ce type de structure (e.g., Rost and Revenaugh (2003)) de celles où leur présence est peu probable (e.g., Castle and van der Hilst (2000)). Cependant, il semblerait que les ULVZs se localisent généralement sur les bords des LLSVPs (figure 1.2). Pareillement au LLSVPs, le ratio de la réduction de vitesse des ondes S par rapport à celle des ondes P suggère une hétérogénéité chimique. Dans le cas des ULVZs pour lesquels ce ratio est particulièrement élevé (~ 3), cette réduction de vitesse semble plus facilement explicable par la présence d'un matériau partiellement fondu.

Anomalies de vitesses rapides (*High Velocity Zones ?*)

Des études régionales montrent aussi des anomalies vitesses positives (jusqu'à $\sim 3\%$ plus rapides que le modèle PREM pour les ondes S) à la limite supérieure de la D'' (figure 1.2) (Wyssession et al., 2013; Lay and Helmberger, 1983; Wright and Lyons, 1975). Ces anomalies semblent se répartir latéralement sur des échelles spatiales intermédiaires (< 1000 km). L'épaisseur de ces structures reste mal connue. En effet, la réduction de la vitesse des ondes S observée sur les profils radiaux entre 2700 et 2900 km de profondeur pourrait être artificiellement générée par des effets de moyennage (Lay, 2007).

Ces observations ont été initialement expliquées par des variations latérales de la température à la CMB générés par la convection thermique globale (Nataf and Houard, 1993). Ainsi, on s'attendrait à observer ces anomalies systématiquement dans les zones froides (i.e. panaches froid descendant) et jamais dans les zones chaudes (i.e. panaches chauds). Cependant, même si la plupart de ces anomalies se situent dans les zones froides à grandes échelles, il s'avère que certaines ont été observées au milieu de zones chaudes (e.g., Pacifique central (Russell et al., 2001)).

Remarques

Les structures observées par les sismologues sont déduites uniquement de l'observation de contrastes de vitesses des ondes P et S (et parfois de la densité). Cette structure sismique n'est pas strictement identique à la structure chimique (i.e., minéralogique) dans la mesure où il n'est pas possible de lier, de façon unique, la vitesse des ondes à une composition chimique ou thermique. On a,

$$\begin{aligned} V_p &= \sqrt{\frac{K_S + \frac{4}{3}\mu}{\rho}} \\ V_s &= \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \end{aligned} \tag{1.1}$$

où K_S désigne l'incompressibilité adiabatique du matériau, μ le module de cisaillement et ρ la densité. Ces paramètres fluctuent avec la pression, la température et la composition et leurs effets peuvent parfois se compenser (Mattern et al., 2005). Ceci constitue une des difficultés majeures de l'interprétation de la sismologie qui reste souvent incapable de discriminer une contribution chimique d'une contribution thermique dans un modèle de vitesse. Cette distinction est pourtant capitale pour l'étude de la D". Il est ainsi primordial d'interpréter les modèles de tomographie sismique à la lumière de modèles minéralogiques capables de prédire les vitesses des ondes sismiques à partir de structures minéralogiques calculées ou observées en laboratoire.

1.2.2 Indices minéralogiques

La pression dans le manteau terrestre couvre une gamme comprise entre 0 et 140 GPa. Ces variations de conditions de pression (et au second ordre, de température) déstabilisent les assemblages minéralogiques qui changent alors de structure. Ces changements structuraux, nommés transitions de phase, engendrent généralement des phases plus compactes de manière à s'adapter à l'augmentation de la pression. Ce

sont les structures minéralogiques des phases qui conditionnent les vitesses des ondes mesurées par les sismologues (équation 1.1) Pour les solides, les transitions de phase sont relativement discontinues avec la pression.

Afin de reproduire les conditions thermodynamiques sous lesquelles ces transitions de phase ont lieu, il est possible de réaliser des expériences de hautes pressions en laboratoire permettant d'observer et de caractériser l'évolution de ces structures minéralogiques en fonction de la pression. Ces transitions peuvent aussi être reproduites par des calculs *ab-initio* (voir chapitre 2, partie 2.2). La figure (1.3) illustre les prédictions thermodynamiques des assemblages minéralogiques stables en fonction de la pression et de la température pour une composition pyrolitique (i.e. \sim mantellique moyenne). Ce modèle met en évidence les transitions de l'olivine qui permettent d'expliquer les discontinuités de vitesses sismiques observées sur le modèle PREM. Par exemple, le saut de vitesse observé dans le manteau à 660 km de profondeur est parfaitement corrélé avec la transition de phase de l'olivine (Mg_2SiO_4) de la phase ringwoodite à l'assemblage bridgmanite + ferropericlases (figure 1.3).

Ainsi, la découverte récente d'une nouvelle phase de l'olivine à très haute pression (~ 120 GPa), la post-perovskite (Murakami et al., 2004), offre un nouveau regard sur la structure sismique de la D". Les anomalies de vitesses rapides décrites précédemment pourraient témoigner de la présence de post-pérovskite. Celle-ci apparaît comme une candidate idéale : (1) elle présente une vitesse des ondes S 2% plus rapide que la pérovskite (Wookey et al., 2005), (2) les modèles théoriques prédisent une anisotropie des propriétés élastiques de la post-pérovskite (Oganov et al., 2005; Merkel et al., 2006) compatible avec les observations sismologiques (Moore et al., 2004) et (3) elle est plus dense que la perovskite ($\sim 1\%$) (Murakami et al., 2004). D'autre part, si l'on considère que les anomalies de vitesses rapides dans la D" sont générées par la transition de phase bridgmanite/post-pervoskite, la variation de la température de la transition de phase avec la pression (i.e. pente de Clapeyron) peut contraindre la structure thermique de la D" (Tsuchiya et al., 2004; Hernlund et al., 2005).

Actuellement, deux types de solutions sont envisagées pour expliquer les anomalies de vitesses négatives observées dans la D" (LLSVPs et ULVZs). On peut invoquer la présence soit d'un matériau solide enrichi en fer (Manga and Jeanloz, 1996) soit, dans le cas des ULVZs, d'un matériau liquide (Williams and Garnero, 1996). Réfuter l'une des ces hypothèses équivaut à distinguer une contribution chimique (i.e., enrichissement en fer) d'une composition thermique (i.e. atteindre le point de fusion). On pourrait aussi avancer une hypothèse intermédiaire car la température de fusion dépend de la composition.

Concernant l'hypothèse d'un enrichissement en fer, les caractérisations expérimen-

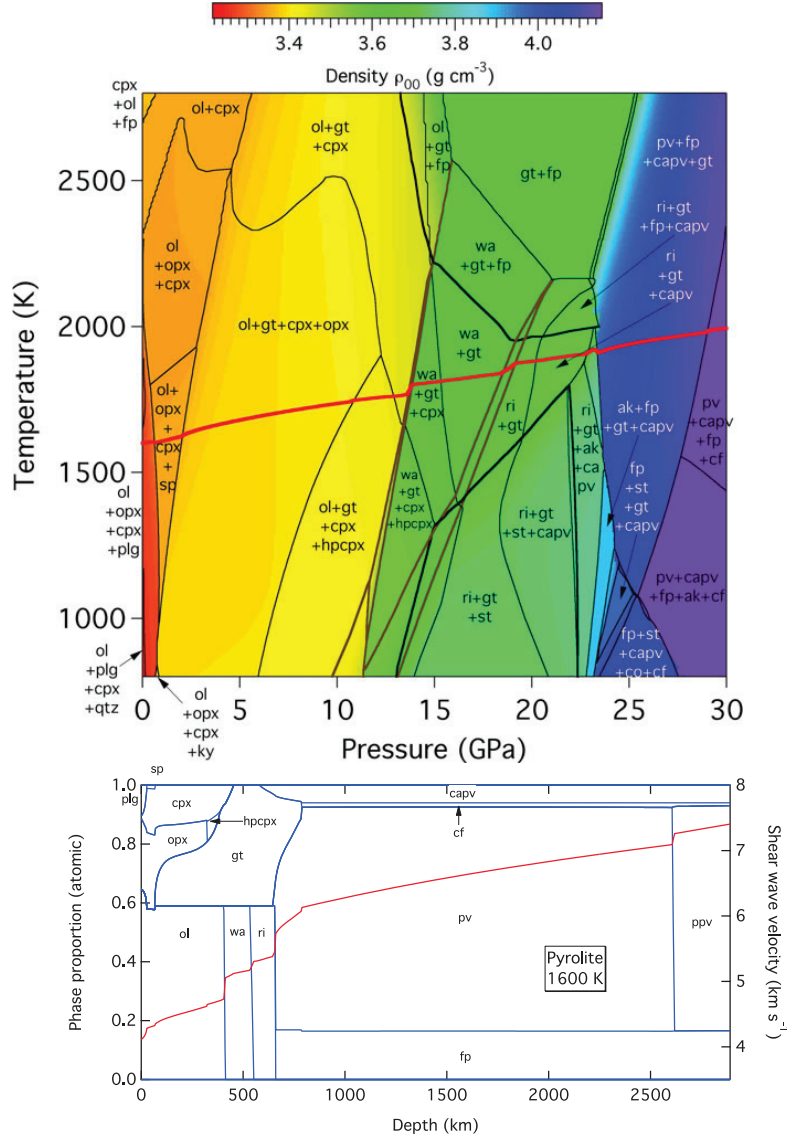


FIGURE 1.3 – (En haut) Assemblages minéralogiques stables pour une composition pyrolitique en fonction de la pression et de la température. (ol, olivine; opx, orthopyroxènes; cpx, clinopyroxène; gt, grenat; sp, spinel; fp, ferropericlasé; wa, wadsleyite; ri, ringwoodite; st, stishovite; ak, akimotoite; pv, bridgmanite (pérovskite magnésio-ferreuse); capv, pérovskite calcique). Ces modèles sont issus de calculs thermodynamiques d'équilibre de phase (voir aussi Matas (1999); Mattern et al. (2005); Ricard et al. (2005)). Un géotherme approximatif (isentrope à 1600K) est représenté en rouge. (En bas) Vitesses des ondes S calculées à partir des assemblages minéralogiques obtenus par les modèles thermodynamiques d'équilibre de phase. Ce modèle montre que les transitions de phases minéralogiques (principalement ol \rightarrow wa \rightarrow ri \rightarrow pv) explique les discontinuités de vitesses du manteau déterminées par le modèle PREM. Attention, la pression 22 GPa (figure du haut) correspond à une profondeur d'environ 670 km (figure du bas). Source : Stixrude and Lithgow-Bertelloni (2005).

tales à 130 GPa-273K ont montré que l'incorporation de fer (jusqu'à 75%) dans la bridgmanite (la structure minéralogique majeure du manteau profond) affecte peu son module d'incompressibilité mais a un large effet sur la densité⁴ (Dorfman et al., 2013; Dorfman and Duffy, 2014). Ces résultats ont été confirmés par les calculs ab-initio qui mettent aussi en évidence une diminution du module de cisaillement (Caracas et al., 2010; Kiefer and Stixrude, 2002). Récemment, les calculs ab-initio réalisés dans les conditions de la CMB (136 GPa, 2000-4000K) ont montré qu'il ne semble pas possible d'expliquer les réductions de vitesses caractérisant les ULVZs par une augmentation de la teneur en fer de la bridgmanite en respectant une augmentation de la densité de 10% maximum préconisée par les études sismologiques (Muir and Brodholt, 2015). L'incorporation de fer dans la bridgmanite affecte essentiellement sa densité impliquant une réduction de vitesses des ondes S par rapport aux ondes P encore insuffisante pour expliquer les ULVZs⁵. Cependant, il faut noter que l'ensemble de ces études considérait jusqu'à présent uniquement le fer ferreux (Fe^{2+}) alors que la bridgmanite pourrait contenir du fer ferrique (Fe^{3+}) en proportion importante⁶ (McCammon, 1997; Auzende et al., 2008). Actuellement, l'hypothèse selon laquelle les ULVZs seraient des roches solides enrichies en fer ne peut être encore écartée dans la mesure où certaines études ont montré que l'état d'oxydation du fer pourrait affecter les paramètres élastiques de la bridgmanite (Catalli et al., 2010; Glazyrin et al., 2014).

Afin de tester l'hypothèse de la présence de matériau fondu à la base du manteau, on doit montrer que les roches silicatées peuvent atteindre leurs points de fusion dans la D". Actuellement, il n'y a pas de consensus admis entre les déterminations expérimentales et théoriques des températures de fusion des roches mantelliques dans les conditions du manteau profond. L'étude de ces profils de liquidus et solidus représente une partie importante de ce travail de thèse et le lecteur trouvera dans le chapitre (2) partie (2.2.2) une introduction à ce sujet.

1.2.3 Indices Géochimiques

D'après les études sismologiques et minéralogiques, la couche D" pourrait présenter des contrastes de composition chimique par rapport au manteau sus-jacent. Il est ainsi important de s'interroger sur la nécessité d'invoquer de telles hétérogénéités indépendamment de ces observations.

4. Si l'échange de cations Mg^{2+} par Fe^{2+} (ou Fe^{3+}) n'affecte pas sensiblement la structure perovskite, la masse molaire du fer explique l'augmentation de la densité de $\text{Mg}_X \text{Fe}_{1-X} \text{SiO}_3$ par rapport à MgSiO_3 .

5. $\text{dln}V_s/\text{dln}V_p \sim 3$ pour les ULVZs alors que $\text{dln}V_s/\text{dln}V_p \sim 2$ pour la bridgmanite de fer.

6. En présence d'aluminium, $\text{Fe}^{3+}/\sum \text{Fe}=50-75\%$ (McCammon, 1997).

Les arguments géochimiques en faveur d'hétérogénéités dans le manteau sont nombreux (Hofmann, 2007; Walter, 2003). Nous présenterons brièvement l'exemple de la diversité de la composition des laves. À travers deux exemples, l'anomalie du ratio Mg/Si pour la composition du manteau moyen et l'étude du système isotopique samarium-néodyme, nous illustrerons brièvement un problème récurrent en géochimie, la recherche de réservoirs chimiques cachés. Cette quête est étroitement liée à la question des hétérogénéités dans le manteau dans la mesure où ces réservoirs constitueraient des hétérogénéités encore jamais échantillonnées.

Diversité des compositions des laves

Une preuve évidente de la présence d'hétérogénéités chimiques dans le manteau profond provient de l'analyse de la composition isotopique des basaltes des rides océaniques (*Mid Ocean Oceanic Basalt*, MORB) et des basaltes intraplaques (*Ocean Island Basalt*, OIB et *Larges Igneous Provinces*, LIP). L'analyse des isotopes du Sr, Nd, Pb, Hf et He principalement, montre qu'il est possible d'obtenir l'ensemble des compositions mantelliques observées par mélange de cinq compositions (i.e. *end-members*) "indépendantes" (Hofmann, 2007) : la DMM (*depleted MORB mantle*), la HIMU (haut ratio $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$), la FOZO (*focal zone*), la EM-1 (*enriched mantle 1*) et la EM-2 (*enriched mantle 2*) (figure 1.4).

Si l'on considère que les compositions des roches affleurant à la surface de la Terre (MORB, OIB, croûte continentale, péridotite ...) sont suffisantes pour décrire l'ensemble des roches du manteau terrestre, la composition moyenne du manteau doit pouvoir être exprimée par une combinaison linéaire de ces compositions. Dans le cas contraire, cela signifie qu'une composition complémentaire n'a pas encore affleuré à la surface de la Terre.

***Bulk Silicate Earth* vs. météorites : le ratio Mg/Si**

L'invocation d'une composition complémentaire (i.e. d'un réservoir caché) se heurte à une difficulté majeure : l'estimation de la composition moyenne du manteau primitif (*Bulk silicate Earth*, BSE). En effet, afin d'affirmer qu'il manque quelque chose aujourd'hui, il faut savoir ce qu'il y avait hier.

Actuellement, deux types de modèles peuvent être considérés comme représentatifs de la composition du manteau indépendamment de l'analyse des roches terrestres. Le premier est basé sur la composition des météorites. Celles-ci constituent les derniers échantillons du disque proto-planétaire dont la Terre⁷ est issue. La seconde se base

7. Notons que la masse de la Terre représente 50% de la masse du système solaire interne (i.e.

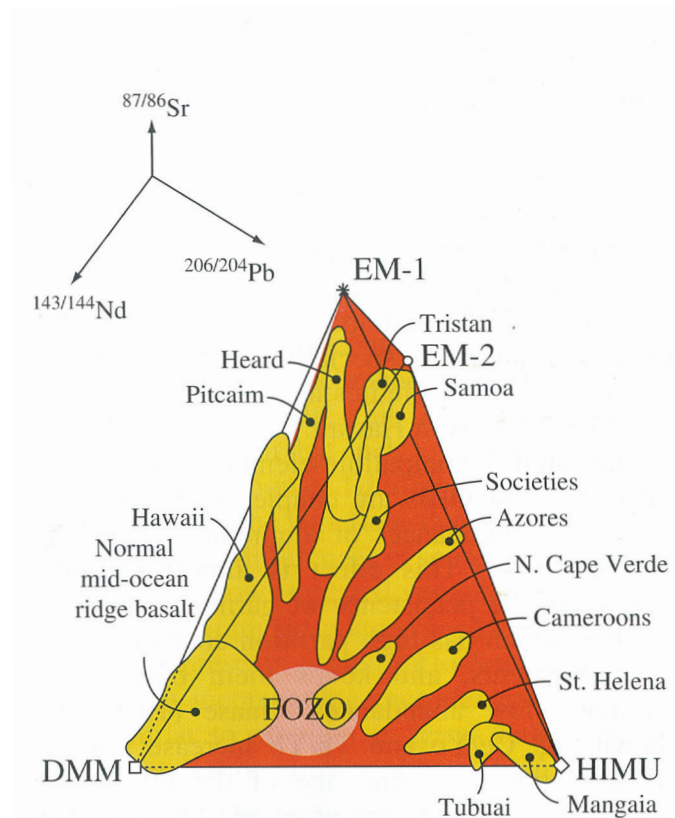


FIGURE 1.4 – Représentation tridimensionnelle de la composition des laves terrestres. À partir des compositions isotopiques du strontium ($^{87/86}\text{Sr}$), du néodyme ($^{143/144}\text{Nd}$), du plomb ($^{206/204}\text{Pb}$) et de l'hélium ($^3/4\text{He}$, Stracke et al. (2005)), non représenté ici mais associé à la composition FOZO), il est possible de définir cinq compositions (EM-1, EM-2, DMM, HIMU et FOZO) capables d'expliquer l'ensemble des compositions des laves terrestres. Cette figure est un exemple de l'hétérogénéité chimique du manteau. La question est de savoir si les compositions de ces laves sont représentatives du manteau profond. Source : S.R. Hart dans (Hofmann, 2007).

sur la composition du Soleil qui représente 99.9% de la masse du système solaire (Palme and O'Neill, 2007).

Afin de comparer la composition du Soleil et des météorites avec celle de la Terre, on distingue trois niveaux de classification des éléments. Cette classification permet de discerner l'influence des processus de fractionnement qui ont pu affecter la composition des roches depuis la formation de la Terre. On distingue ainsi,

- **Réfractaire vs. volatile.** La volatilité des éléments est déterminée par leur température de fusion. Les éléments réfractaires restent à l'état solide à hautes températures. On s'attend donc à ce que les planètes telluriques formées proche du soleil (i.e. à hautes températures) présentent une composition proche de celle des météorites en éléments réfractaires.
- **Sidérophile vs. lithophile.** Cette classification distingue les éléments qui ont une affinité pour la phase métallique (i.e. le noyau terrestre) de ceux qui préfèrent la phase silicaté (i.e. le manteau). On s'attend donc à ce que le manteau terrestre présente une composition proche de celle des météorites en éléments réfractaires lithophiles.
- **Incompatible vs. compatible.** L'incompatibilité des éléments fait référence à leur affinité pour la phase solide silicatée lors de processus de cristallisation fractionnée. On s'attend donc à ce que la croûte terrestre, générée par fusion partielle du manteau, présente une composition proche de celle des météorites en éléments réfractaires lithophiles incompatibles.

À partir de ces différents critères d'affinité⁸, il est possible de mettre en évidence des anomalies entre la composition du manteau actuel et celle d'un matériel primitif. La figure 1.5 compare la composition d'un manteau moyen (\sim pyrolitique) avec celle d'une chondrite carbonée⁹. Les abondances des éléments sont normalisées par l'abondance de l'élément Mg dans les chondrites carbonées. À l'exception du silicium, tous les éléments réfractaires lithophiles se présentent en proportion chondritique. Kesson and Ringwood (1976) avaient avancé que cette anomalie pourrait être expliquée par

des planètes telluriques).

8. Notons que ces critères d'affinités sont bien évidemment continus. C'est à dire qu'un élément peut-être plus ou moins réfractaire, sidérophile ou lithophile. La quantification de l'affinité pour la phase métallique ou pour le magma silicaté, se mesure à l'aide des coefficients de partition (chapitre 2, partie 2.2.4).

9. On choisit les chondrites carbonées car celles-ci semblent les plus primitives. Cependant, si le critère de choix n'est plus la "primitivité" mais la parenté des corps planétaires, les isotopes de l'oxygène montre que la composition de la Terre appartiendrait plutôt à celle d'une chondrite à enstatite [Javoy et al, 1999].

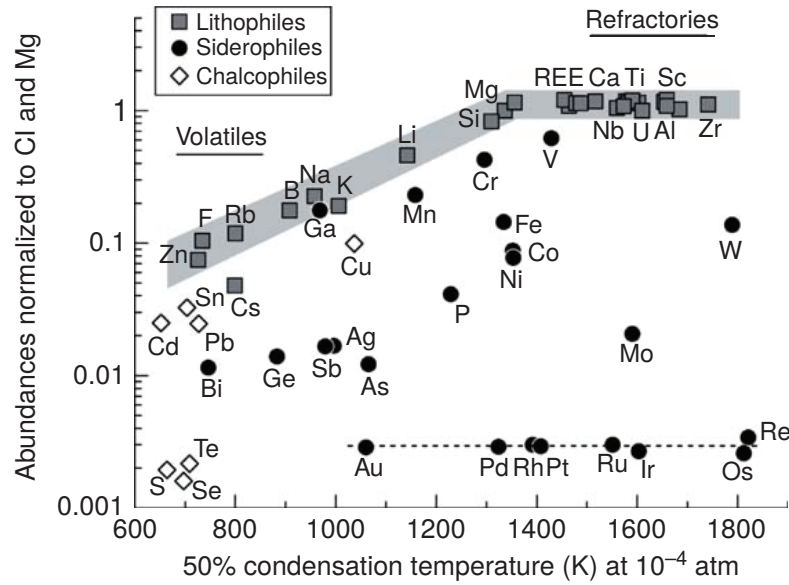


FIGURE 1.5 – Comparaison de la composition chimique du manteau avec celle d’une chondrite carbonées (CI) (McDonough and Sun, 1995). Les abundances des éléments sont normalisées par l’abondance du magnésium. À l’exception du silicium, les éléments réfractaires (i.e. à hautes températures de condensation) et lithophiles sont présents en proportion chondritique. Afin d’expliquer cette anomalie, certains auteurs ont proposé l’hypothèse selon laquelle le manteau terrestre devait contenir un réservoir caché riche en Si (e.g., Ohtani (1985)). D’autres auteurs estiment que cette anomalie pourrait témoigner de l’incorporation de silicium dans le noyau (Gessmann et al., 2001).

un manteau profond riche en Si dû à la cristallisation d'un océan de magma dont les premiers cristaux de pérovskite seraient tombés à la base du manteau. Cependant, les mesures de coefficient de partition entre la pérovskite et le magma ont montré que cette hypothèse était peu probable (voir chapitre 2, partie 2.2.4). Actuellement, cette anomalie reste inexpliquée. Certains estiment que ce ratio Mg/Si superchondritique pourrait témoigner de l'incorporation de Si dans le noyau (i.e. caractère lithophile à revoir)(Gessmann et al., 2001) ou encore de l'éjection de Si dans l'espace (Ringwood, 1989).

***Bulk Silicate Earth* vs. météorites : le ratio $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$**

Récemment, l'amélioration des techniques de mesures isotopiques pour le système ^{146}Sm - ^{142}Nd (tous deux réfractaires et lithophiles)(Boyett and Carlson, 2005; Caro et al., 2003) a permis de fournir des contraintes importantes sur la composition de la BSE. En effet, pour expliquer le rapport isotopique $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ observé dans les roches mantelliques actuelles, le manteau terrestre doit contenir un réservoir caché si la composition de la BSE est chondritique.

La figure 1.6.b compare les ratios $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ mesurés dans les roches terrestres avec celui de quatre groupes de chondrites : les chondrites carbonées (C), les chondrites ordinaires(O), les chondrites à enstatites (E) et les eucrites basaltiques. Andreassen et al. (2008) ont montré que les chondrites carbonées présentaient un déficit en ^{144}Sm par rapport à la Terre et aux autres types de roches, induit par des hétérogénéités des processus de nucléosynthèse dans la nébuleuse solaire¹⁰. La moyenne des ratios $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ pour le groupe des chondrites carbonées doit donc être décalée de -32ppm à -21ppm. La Terre devient ainsi l'exception en présentant un ratio $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ systématiquement supérieur de 18 ppm par rapport à l'ensemble des chondrites. Notons qu'un ratio identique $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ pour l'ensemble des météorites semble cohérent étant donné le caractère réfractaire et lithophile du Sm et du Nd (Carlson and Boyett, 2008). Pour que la BSE soit chondritique, il est donc nécessaire d'invoquer la présence d'un réservoir à faible ratio $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ pour compenser cet excès observé sur l'ensemble des roches terrestres actuelles.

De nombreuses anomalies de la composition de la BSE restent mal comprises et le lecteur peut consulter (Halliday and Wood, 2007; Palme and O'Neill, 2007) pour des commentaires détaillés à ce sujet. Même si ce type d'anomalies semble fournir certains indices impliquant la présence de réservoir caché, il faut être certain que la Terre avait bien une composition chondritique (ou autre) à la fin de son accréation pour

10. Notons que ceci remet en cause la "primitivité" des chondrites carbonées.

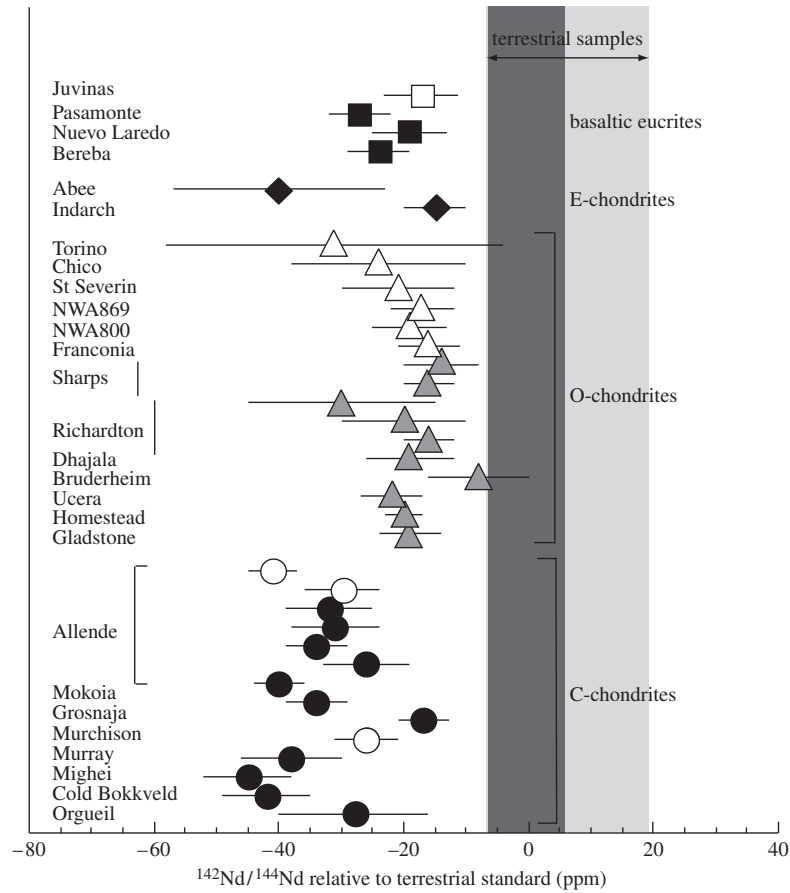


FIGURE 1.6 – Comparaison de la composition isotopique du néodyme ($^{142}/^{144}\text{Nd}$) de la Terre avec quatre groupes de météorites : les chondrites carbonées (C), les chondrites ordinaires (O), les chondrites à enstatites (E) et les eucrites basaltiques. Si l'on corrige la composition des chondrites carbonées biaisée par l'effet d'une nucléosynthèse hétérogène (Andreasen et al., 2008), toutes les chondrites présentent un écart systématique de -20 ppm par rapport à la Terre. Y a-t-il une raison de croire que la Terre est une exception dans le système solaire ? Si non, la Terre doit contenir un réservoir caché pauvre en ^{142}Nd . Source : (Carlson and Boyet, 2008).

associer rigoureusement ces anomalies à des réservoirs complémentaires. Ce dernier point reste difficile à vérifier (e.g., Drake and Righter (2002)).

1.3 Evolution des hétérogénéités mantelliques

Lorsque que l'on bénéficie d'assez d'indices structuraux et compositionnels sur le manteau actuel, il devient nécessaire de contraindre ces aspects dans la dimension temporelle. En effet, au vu des conclusions précédentes, plusieurs questions émergent. Quel est l'âge de ces structures sismiques (LLSVPs, ULVZs...)? Représentent-elles la dynamique récente du manteau terrestre ou sont-elles un héritage de processus primordiaux? Peut-on associer ces structures à des réservoirs géochimiques cachés? Ces questions se rattachent aux questions plus vastes de la génération, de la préservation et de la destruction d'hétérogénéités (thermiques ou chimiques) au cours du temps. Celles-ci constituent un axe de recherche important dans l'étude de la dynamique terrestre. Après avoir présenté un indice géochimique majeur qui semble indiquer des variations de la structure chimique du manteau au cours du temps, nous présentons brièvement des exemples de contraintes géodynamiques permettant d'aborder les processus de préservation d'hétérogénéités.

1.3.1 Indices Géochimiques

L'étude du système isotopique ^{146}Sm - ^{142}Nd représente un outil puissant pour étudier les processus de différenciation mantellique apparus très tôt dans l'histoire de la Terre. Le samarium (Sm) et le néodyme (Nd) sont réfractaires et lithophiles. L'évolution de ce système reflète ainsi uniquement des processus mantelliques (contrairement au système U-Th-Pb par exemple). Contrairement à son homologue ^{147}Sm (utilisé dans le système isotopique ^{147}Sm - ^{143}Nd), la demi-vie de l'isotope ^{146}Sm est très courte (103 Ma). Toute anomalie décelée dans la quantité de ^{142}Nd issue de la décroissance de ^{146}Sm , reflète ainsi un processus de fractionnement¹¹ apparu environ 400 Ma après la formation du système solaire. De plus, dans ce système à courte demi-vie par rapport à l'âge de la Terre, l'altération du rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ au cours des temps géologiques ne peut qu'effacer (ou diluer) le signal témoin d'un processus de différenciation précoce. Ceci fournit un avantage conséquent par rapport au système de datation homologue ^{147}Sm - ^{143}Nd (demi-vie 106 Ga) pour qui l'intégrité

11. Le néodyme, appartenant aux Terres rares légères, s'avère légèrement plus incompatible que le samarium.

des roches représente un problème majeur pour l'interprétation des mesures sur des roches anciennes (> 3.7 Ga) (Nutman, 2001; Nutman et al., 2001; Gruau et al., 1996).

La figure 1.7 résume l'ensemble des mesures de ratio $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ disponible à l'heure actuelle. Ces ratios sont normalisés par le ratio $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ mesuré dans les roches modernes (situées en bas sur la figure 1.7). Contrairement à la figure 1.6 qui compare la composition des roches actuelles avec celle des météorites, la figure 1.7 compare uniquement des roches terrestres dont l'âge varie entre 4.3 Ga et 2.7 Ga. Ces mesures apportent deux contraintes importantes sur le jeune manteau terrestre : (1) une preuve d'une différenciation précoce et (2) un indice de remélange par la dynamique mantellique.

Les anomalies positives (+20 ppm) du rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ sur les roches anciennes (~ 3.8 Ga) par rapport aux roches modernes, constituent un argument fort en faveur d'une différenciation précoce. Le couplage des systèmes $^{147}\text{Sm}/^{143}\text{Nd}$ et $^{146}\text{Sm}/^{142}\text{Nd}$ semble indiquer qu'une différenciation s'est effectuée dans les 50 premiers millions d'années de l'histoire de la Terre (Carlson and Boyet, 2008). Le néodyme étant plus incompatible que le samarium, une roche présentant une anomalie positive du ratio $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ indique que la roche source est à associer à la phase liquide générée lors du processus de différenciation. La découverte récente d'anomalies négatives (comprises entre 0 et -12ppm par rapport aux roches modernes) dans des dykes Archéen (~ 3.4 Ga) offre pour la première fois des indices en faveur de la présence d'un réservoir complémentaire identifiable à la phase résiduelle générée lors de processus de différenciation (Rizo et al., 2012).

D'autre part, la compilation des mesures de $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ effectuées sur des roches datées de 4 Ga à 2.7 Ga montre une diminution des anomalies du ratio $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ qui atteignent la valeur actuelle (+18 ppm par rapport aux météorites) à 2.7 Ga. Ceci implique ainsi un mélange des réservoirs appauvris et enrichis qui semble s'être effectué en 1 Ga (Rizo et al., 2012).

1.3.2 Indices Géodynamiques

Les indices témoignant de la préservation d'hétérogénéités décrites dans les parties précédentes doivent être confrontés à des modèles dynamiques capables d'évaluer la vraisemblance physique des processus invoqués (e.g., séquestration de réservoir, temps d'homogénéisation...). D'un point de vue géodynamique, on distingue deux types mécanismes capables de préserver des hétérogénéités en fonction de l'influence de celles-ci sur la dynamique convective (Tackley, 2007; Ricard, 2007) :

- Lorsque les variations de composition n'affectent pas la densité ou la rhéo-

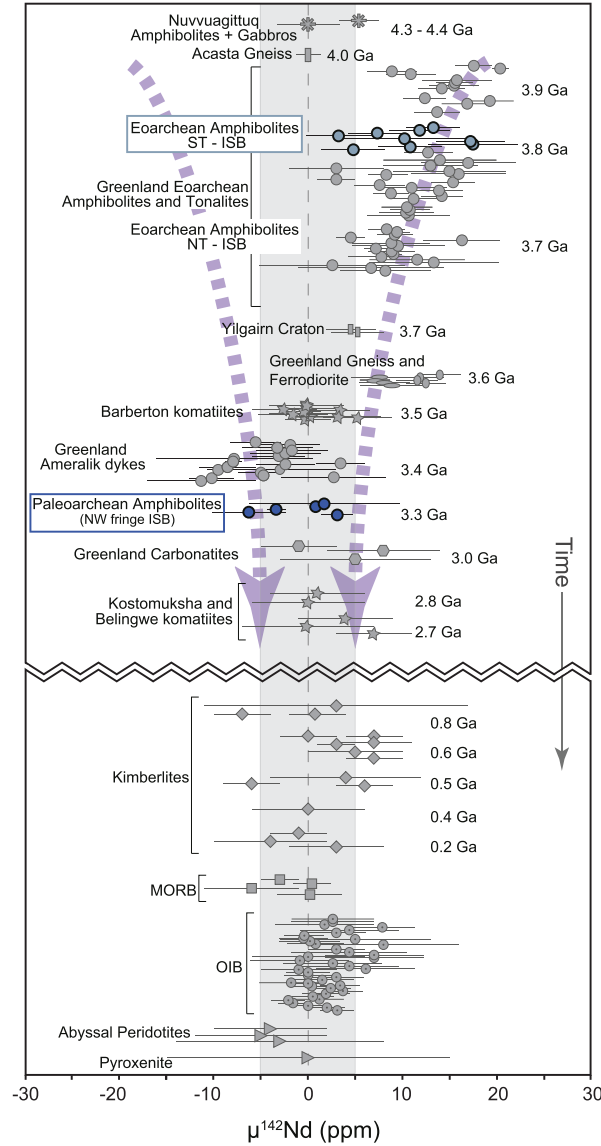


FIGURE 1.7 – Comparaison des compositions isotopiques en néodyme (^{142}Nd) de roches terrestres d'âges différents. Les compositions sont normalisées par la composition en ^{142}Nd des roches actuelles (différente de celle des météorites, voir figure 1.6). Les roches anciennes (~ 3.8 Ga) présentent un excès en ^{142}Nd par rapport aux roches actuelles. Cet excès croît avec l'âge des roches et atteint la valeur actuelle à environ 3 Ga. Le ^{142}Nd étant issu de l'isotope ^{146}Nd à courte demi-vie (103 Ma), l'excès en ^{142}Nd s'explique uniquement par des processus de fractionnement primitif (> 4 Ga). Le retour à une valeur actuelle en 1 Ga, semble indiquer une réhomogénéisation du manteau. Source : Rizo et al. (2013).

logie du matériau, l'hétérogénéité chimique reste passive pour la dynamique convective. Par exemple, les variations de compositions isotopiques sont des hétérogénéités passives.

- À contrario, les hétérogénéités dont les variations de compositions affectent la densité ou la rhéologie du matériau sont considérées comme actives. En effet, celles-ci peuvent avoir un certain contrôle sur la dynamique convective. Une variation de la composition en fer (affectant la densité) ou une variation de la teneur en liquide (affectant la viscosité) sont des hétérogénéités actives.

Le cas des hétérogénéités passives

Dans le cas passif, deux phénomènes doivent être distingués afin de quantifier la préservation (ou destruction) d'hétérogénéités : (1) le processus d'homogénéisation à petites échelles gouverné par la diffusion chimique, et (2) l'évolution de la distribution spatiale de ces hétérogénéités à grandes échelles (*dispersal*) (Tackley, 2007). La diffusion chimique est tellement faible dans les solides (10^{-13} à $10^{-19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) (Hofmann and Hart, 1978; Trull and Kurz, 1993)) que l'homogénéisation dépend plus de la capacité des mouvements de convection à étirer les hétérogénéités (*stretching*, qui maximise le ratio surface/volume) plutôt que de la valeur du coefficient de diffusion (Kellogg and Turcotte, 1987). Pour ce type de processus, le temps de vie des hétérogénéités chimiques semble très court (~ 90 Ma, Coltice and Schmalzl (2006); Ricard and Coltice (2004)) comparé au temps de vie observé par les géochimistes pour le système $^{142/144} \text{Nd}$ (e.g., ~ 1 Ga, Rizo et al. (2012)). Ces résultats suggèrent ainsi que le réservoir caché responsable des anomalies du $^{142/144} \text{Nd}$ serait ainsi associé à des hétérogénéités actives dans le manteau.

Hétérogénéités actives

À viscosité constante (\sim rhéologie équivalente), l'influence d'hétérogénéités chimiques sur la convection thermique est abordée à travers le ratio de flottabilité B qui compare l'amplitude des variations de densité chimique $\Delta\rho_C$, par rapport à celle d'origine thermique $\Delta\rho_T = \alpha\rho_0\Delta T$, où α désigne l'expansion thermique, ρ_0 la masse volumique de référence et ΔT la variation de température,

$$B = \frac{\Delta\rho_C}{\Delta\rho_T} = \frac{\Delta\rho_C}{\alpha\rho_0\Delta T} \quad (1.2)$$

Des expériences analogiques ainsi que des modèles théoriques ont montré que la dynamique convective en présence d'hétérogénéités de densité adopte différents régimes

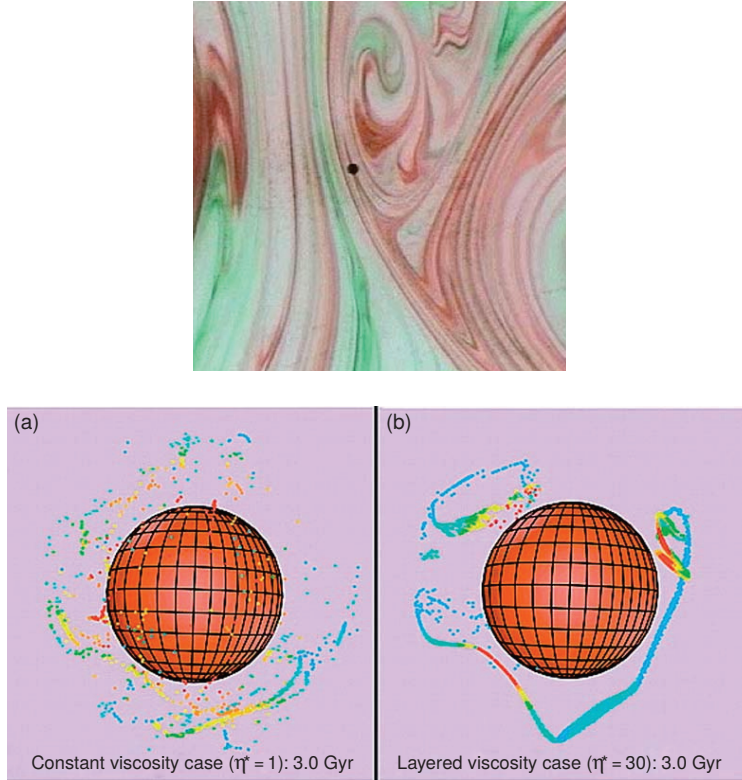


FIGURE 1.8 – Illustration des deux mécanismes de mélange dans le cas des hétérogénéités passives : *stirring* (en haut) et dispersion spatiale (en bas). (En haut) La diffusion chimique est très peu efficace dans solides. En raison de son aspect à l'échelle du manteau, Allègre and Turcotte (1986) ont nommé ce phénomène *marble cake convection*. (En bas) La dispersion spatiale (*dispersal*) désigne le processus qui, au cours du temps, disperse dans l'espace une hétérogénéité initialement localisée. Les figures (a) et (b) illustrent l'effet du profil de viscosité dans le manteau sur le mécanisme de dispersion. Dans le cas d'une viscosité uniforme (a), la convection mantellique distribue l'hétérogénéité presque uniformément en 3 Ga. Lorsque que la viscosité est supérieure ($\sim 30\times$) dans le manteau inférieur (670 km - 2900 km), l'hétérogénéité est encore au stade de l'étirement dans le manteau profond à l'issue de 3 Ga de convection. Source : Tackley (2007).

en fonction du ratio B (figure 1.9)(Davaille, 1999; Richter and McKenzie, 1981; Cserepes and Rabinowicz, 1985). Ces travaux ont étudié la stabilité d’une stratification chimique. Lorsque $B > 1$, l’hétérogénéité chimique est tellement dense qu’elle ne peut que s’étaler à la base du domaine formant une couche d’épaisseur uniforme. Pour $B < 0.2$, la densité de l’hétérogénéité est trop faible pour contrôler la dynamique. Les hétérogénéités sont ainsi facilement réentraînées par la convection thermique, homogénéisant le domaine. Pour $0.2 < B < 1$, la topographie de l’interface entre les deux couches de densité différentes forme des dômes oscillants dans la direction verticale.

Dans le cas du manteau profond, Dorfman and Duffy (2014) ont montré que pour une concentration en fer X_{Fe} dans la perovskite, on a $\Delta\rho_C = 1.270X_{Fe} \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$. D’autre part, on peut estimer un ordre de grandeur pour les variations de densité d’origine thermique ($\Delta\rho_T = \rho_0\alpha\Delta T$) en choisissant $\rho_0 = 5 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, $\alpha = 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ et $\Delta T = 2000 \text{ K}$. On a donc,

$$B \sim 15X_{Fe} \quad (1.3)$$

D’après les travaux de Davaille (1999), on s’attend donc, au premier ordre, à ce qu’un faible enrichissement en fer soit capable de générer une couche d’épaisseur uniforme à la base du manteau. Ceci n’étant pas observé, cette estimation pourrait fournir un argument pour contraindre, au premier ordre, l’enrichissement en fer de la base du manteau ($X_{Fe} < 6\%$).

Des études numériques et expérimentales de la stabilité de la convection d’un système stratifié chimiquement ont aussi été effectuées dans le cas de couches de viscosités différentes (e.g. Le Bars and Davaille (2002, 2004a,b)). Ces études montrent généralement que la diminution de la viscosité de la couche basale plus dense stabilise sa structure horizontale par diminution du couplage visqueux entre les deux couches (e.g., Cserepes and Rabinowicz (1985); Glatzmaier and Schubert (1993)). Pour $0.2 < B < 1$ et lorsque l’épaisseur de la couche dense est faible, le matériel dense s’organise en pile. La matière dense est rassemblée sous les zones d’*upwelling* par les courants de convection (e.g., Tackley et al. (1998)). Enfin, dans le cas de convection à viscosité variable (i.e. fonction de la température ou de la composition), McNamara and Zhong (2004a) ont montré qu’une viscosité dépendante de la température produisait des dômes mobiles à l’interface noyau-manteau. Cependant, une viscosité dépendante de la composition (e.g., induite par un enrichissement en fer) fixe la position des dômes à la CMB (McNamara and Zhong, 2004a).

Ainsi, concernant les hétérogénéités à la base du manteau, les modèles géodynamiques montrent actuellement que des hétérogénéités chimiques présentant un excès de densité très modéré ($B < 1$) semblent cohérentes avec la structure actuelle de la D’’ (figure 1.10) et un temps de résidence long à la base du manteau. D’autre part,

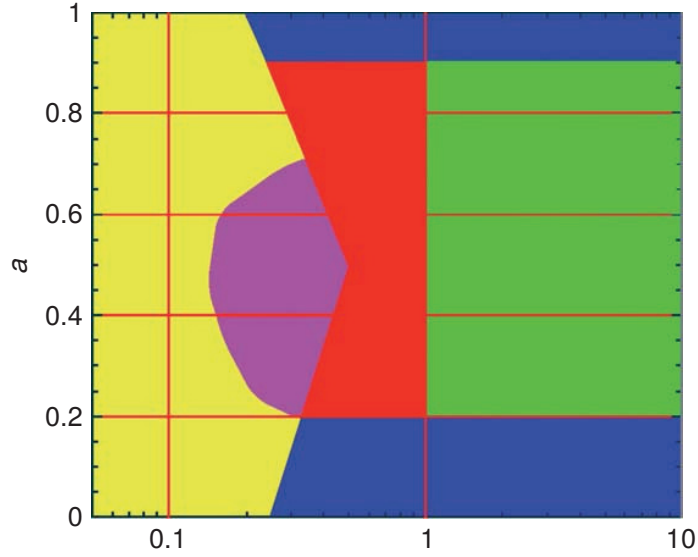


FIGURE 1.9 – Diagramme de stabilité pour la convection thermique à deux couches en fonction de l'épaisseur a (caractérisant la différence d'épaisseur entre les deux couches) et du nombre de flottabilité B (caractérisant la différence de densité entre les deux couches) (Le Bars and Davaille, 2004b). **Jaune** : les deux couches sont rapidement mélangées. **Vert** : les deux couches convectent indépendamment. L'interface entre les deux couches est horizontale. **Rouge** : l'interface entre les deux couches forme des dômes. Le matériel dense peut être légèrement entraîné par couplage visqueux mais pas assez pour être mélangé. **Violet** : Régime transitoire entre les régimes jaune et rouge. **Bleu** : la couche fine ne convecte pas. Cette étude montre que pour une flottabilité supérieure à 1 (atteignable avec un enrichissement en fer inférieur à 6%), la convection à deux couches isolées est stable. Source : Tackley (2007) d'après Le Bars and Davaille (2004b).

1.4. GÉNÉRATION D'HÉTÉROGÉNÉITÉS CHIMIQUES PAR CRISTALLISATION D'UN OCÉAN

une viscosité faible offre plus de chance de préservation dans le temps mais favorise un étalement horizontal tandis qu'une forte viscosité stabilise spatialement ces hétérogénéités (McNamara and Zhong, 2004a,b). Ces deux axes peuvent avoir des conséquences radicalement différentes sur l'évolution des réservoirs géochimiques.

1.4 Génération d'hétérogénéités chimiques par cristallisation d'un océan de magma primitif

Les parties précédentes indiquent (1) que des hétérogénéités sont actuellement présentes à la CMB et (2) qu'elles pourraient y résider depuis la fin de l'accrétion de la Terre. Il s'agit maintenant de comprendre l'origine de ces anomalies.

Concernant le manteau terrestre, les hétérogénéités chimiques sont généralement générées par le processus de fusion/cristallisation fractionnée. Dans l'histoire de la Terre, on distingue principalement deux phénomènes impliquant ce processus de fractionnement à grandes échelles (i.e. différenciation) : la formation de la croûte et la cristallisation d'océan de magma primitif.

Certaines études se sont ainsi concentrées sur la modélisation géodynamique du couplage entre génération et recyclage de la croûte (e.g., Gurnis (1986); Davies (2006)). Il semble difficile d'ignorer ces aspects sachant que ce processus est actuellement en cours dans la Terre.

Cette thèse se concentre sur l'étude de la seconde hypothèse selon laquelle ces anomalies chimiques seraient des vestiges de la cristallisation d'océan(s) de magma primitif(s). Après avoir présenté des indices indiquant que le manteau devait être au moins fondu en surface peu après la période d'accrétion de la Terre, nous présenterons les modèles actuels concernant les trois axes clés de l'étude de la cristallisation d'un océan de magma :

- **La structure de l'océan de magma.** Il s'agit de localiser le(s) front(s) de cristallisation. Nous verrons que la structure de l'océan de magma conditionne son temps de cristallisation.
- **Le temps de cristallisation.** La possibilité de génération d'hétérogénéité lors de la cristallisation de l'océan de magma dépend du rapport entre le temps de cristallisation et la durée des processus de ségrégation.
- **L'identification des processus de ségrégation.** On distingue principalement deux processus : la flottaison des grains (pour des fractions de liquide élevées) et la percolation de magma (pour des fractions de liquide faibles).

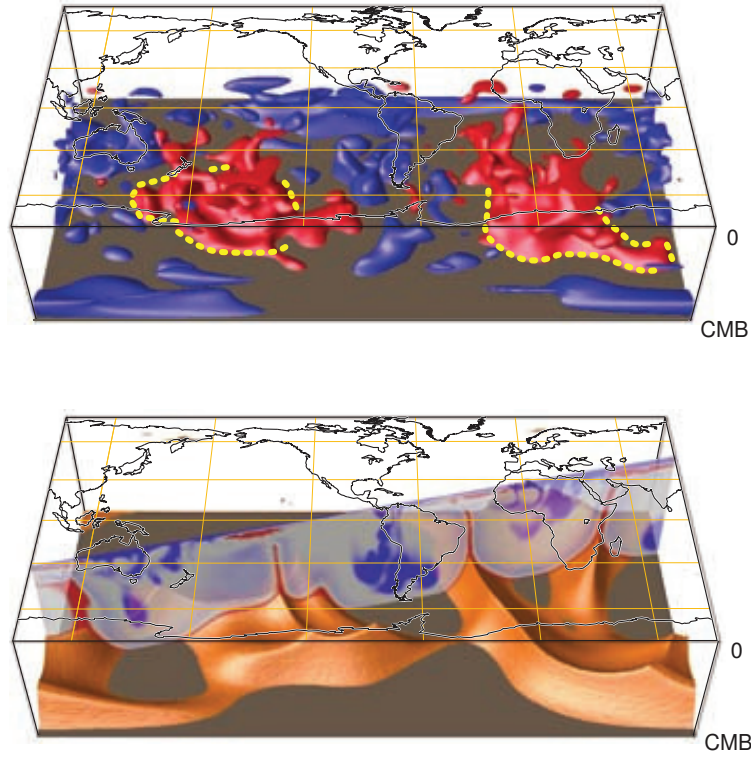


FIGURE 1.10 – Structure sismique (en haut) vs structure géodynamique (en bas) (Garnero and McNamara, 2008). Il est possible d’obtenir des modèles dynamiques s’approchant de la structure du manteau profond observé par les sismologues. Dans cette expérience numérique, une couche horizontale de 255km d’épaisseur est placée initialement à la base du manteau. Des structures ressemblant à des LLSVPs sont générées automatiquement par la convection mantellique contrainte par le déplacement des plaques tectoniques en surface pendant 119 Ma. Les nombres adimensionnés utilisés sont : $Ra : 1.4 \times 10^8$, $B = 0.8$, saut de viscosité à 670km de profondeur puis augmentation linéaire de la viscosité dans le manteau inférieur jusqu’à 300 fois supérieure au manteau supérieur.

Densité	ρ	$5 \cdot 10^3$	kg m^{-3}
Viscosité du liquide	μ_f	$0.1\text{-}10^2$	Pa s
Viscosité du solide	μ_s	10^{18}	Pa s
Capacité calorifique	C_P	10^3	J kg K^{-1}
Chaleur latente de cristallisation	L	10^3	kJ kg^{-1}
Vitesse convective pour $\phi > 40\%$	u_0	~ 10	m s^{-1}
Diamètre des grains solides	d	10^{-3}	m

TABLE 1.1 – Ordre de grandeur des paramètres physiques caractérisant la dynamique d'un océan de magma d'après Solomatov (2007).

Pourquoi la Terre devait être fondue à la fin de son accréation ?

L'idée qu'une fraction conséquente du manteau terrestre ait pu être fondue juste après la période d'accréation provient de l'étude de la formation de la Lune (Hostettler and Drake, 1980). En effet, la composition majoritairement anorthosique de la croûte lunaire suggère qu'elle a été formée par flottaison des premiers cristaux de feldspaths/plagioclases légers au sein d'un océan de magma lunaire primitif (Smith et al., 1970; Wood et al., 1970). Ces observations ont par la suite permis de questionner l'influence de la cristallisation des océans de magma sur l'évolution des corps telluriques (e.g., Terre (Ohtani, 1985), Mars (Foley et al., 2005), Vesta (Schersten et al., 2006)...). Des études ont ensuite cherché à déterminer les sources énergétiques permettant de fondre le manteau terrestre.

Lors de la phase d'accréation des planétésimaux, on considère actuellement trois sources d'énergies majeures : l'énergie délivrée par les impacts (Pierazzo et al., 1997; Senshu et al., 2002), l'énergie issue de la différenciation fer-silicate (i.e. transformation d'énergie gravitationnelle en chaleur) (Flasar and Birch, 1973; Monteux et al., 2007; Šrámek et al., 2012) et l'énergie issue de la décroissance d'isotopes radioactifs (Urey, 1955; Mostefaoui et al., 2004; Elkins-Tanton, 2012).

L'évolution thermique d'une proto-planète au cours de sa croissance dépend de la compétition de ces apports d'énergies avec sa capacité à évacuer la chaleur. Durant ce processus de croissance des planètes, l'évolution de la taille de la planète au cours du temps a un rôle majeur (Šrámek et al., 2012). Pour les petits corps, l'énergie apportée en surface est rapidement évacuée par radiation. Si la vitesse d'accréation est assez rapide, plusieurs mécanismes permettent d'optimiser le réchauffement des planétésimaux.

Pour le cas du chauffage par décroissance radioactive, une planète construite dans

un temps court laisse le temps aux isotopes radioactifs à faible demi-vie (^{26}Al et ^{60}Fe) de la réchauffer lorsqu'elle est assez grande pour que la chaleur ne puisse diffuser et être radiée en surface. Notons qu'une redistribution de ces éléments radioactifs lors d'une différenciation fer-silicates précoce pourrait aussi affecter l'évolution thermique des planétésimaux (Šrámek et al., 2012).

Pour le cas du chauffage par impact, seulement 1/3 de l'énergie délivrée est retenue par la planète (Senshu et al., 2002). Celle-ci s'effectue par décompression adiabatique suite à la propagation de l'onde de choc générée par l'impact (Croft, 1982; Pierazzo et al., 1997; Senshu et al., 2002). L'intensité de l'onde de choc, et donc du réchauffage, dépend essentiellement de la taille du corps impacté qui contrôle la vitesse d'impact (généralement approchée par la vitesse d'échappement). Le volume réchauffé autour de la zone d'impact (*the isobaric core*) représente environ 9 fois le volume de l'impacteur (Croft, 1982; Pierazzo et al., 1997; Senshu et al., 2002).

Actuellement, les études s'accordent à dire que les derniers impacts impliquant des corps de la taille de Mars, notamment celui ayant donné naissance à la Lune (Canup, 2004, 2008), devaient avoir assez d'énergie pour fondre la surface de la Terre significativement ($\sim 60\%$) (Benz and Cameron, 1990; Tonks and Melosh, 1993) voire totalement (Canup, 2004, 2008). Cet événement catastrophique peut ainsi rendre caduque l'influence des processus énoncés précédemment sur la structure thermique de la Terre à la fin de son accréation (Jaupart and Mareschal (2010), partie 10.1.2).

Par soucis de simplification, on considère dans cette thèse, que la Terre était totalement fondue après la différenciation noyau-manteau.

Quelle est la structure de l'océan de magma, où se situe les zones en cristallisation ?

Les zones en cristallisation sont contrôlées par l'évolution du profil de température dans le manteau (i.e. le géotherme primitif) par rapport aux liquidus et solidus. Le(s) front(s) de cristallisation du manteau terrestre se situe(nt) à l'intersection du géotherme et du liquidus.

Compte-tenu de l'ordre de grandeur estimé pour la viscosité des océans de magma ($\sim 1 \text{ Pa.s}$ à basses pressions¹² Liebske et al. (2005)), on se place dans le cadre d'une convection thermique très vigoureuse. On admet ainsi un profil de température isen-

12. La valeur de la viscosité d'un magma à hautes pressions reste difficile à estimer (Liebske et al., 2005)

tropique T_S pour l'océan de magma (e.g., Miller et al. (1991)) définit¹³ par,

$$\left(\frac{\partial T_S}{\partial P}\right)_S = \frac{\alpha T_S}{\rho C_P} = \frac{\gamma T_S}{K_S} \quad (1.4)$$

où α désigne l'expansion thermique du magma, ρ la densité, C_P la capacité volumique à pression constante, γ le paramètre de Grüneisen et K_S le module d'incompressibilité adiabatique. Il est ainsi nécessaire de disposer des équations d'états (pour connaître ces paramètres thermodynamiques, voir partie 2.3.1) des liquides silicatés à hautes pressions pour estimer le profil de température d'un océan de magma. Pour un liquidus donné, Mosenfelder et al. (2009) ont montré que l'amplitude de l'augmentation du paramètre de Grüneisen avec la pression peut affecter drastiquement la structure de l'océan de magma au cours de sa cristallisation. Pour de faibles valeurs de γ , la cristallisation de l'océan de magma procède depuis la CMB vers le haut (e.g., les premiers modèles de cristallisation d'océan de magma basé sur les données de basses pressions, Solomatov and Stevenson (1993c); Miller et al. (1991)) tandis qu'une augmentation de γ avec la pression peut impliquer une cristallisation commençant au milieu du manteau (Labrosse et al., 2007) voire procédant depuis la surface de la Terre vers le noyau (figure 1.11).

Cependant les études visant à déterminer les températures de cristallisation (i.e. liquidus) des magmas à hautes pressions (e.g., Fiquet et al. (2010); Andrault et al. (2012)) ne sont pour l'instant pas unanimes sur la position de ces liquidus par rapport au profil isentropique actuellement admis pour l'océan de magma (Thomas et al., 2012; De Koker and Stixrude, 2009; de Koker et al., 2008) (voir figure 1.12).

Pour l'instant, deux hypothèses¹⁴ restent envisageables, soit la cristallisation du manteau commence à la CMB et progresse vers le haut, soit la cristallisation commence au milieu du manteau (figure 1.13). Nous montrons dans les parties suivantes que ces deux hypothèses ont des conséquences radicalement différentes sur l'évolution de la cristallisation d'un océan de magma primitif. La connaissance de la température du liquidus pour les compositions mantelliques à hautes pressions est donc primordiale.

13. Miller et al. (1991) utilise un profil isentropique "biphasique" légèrement plus sophistiqué intégrant la chaleur latente de cristallisation. Ceci permet de suivre le profil de température lorsque la fraction de liquide évolue.

14. L'hypothèse selon laquelle le manteau cristallise depuis le haut vers le bas reste pour l'instant peu probable sauf éventuellement, une fine croute en surface.

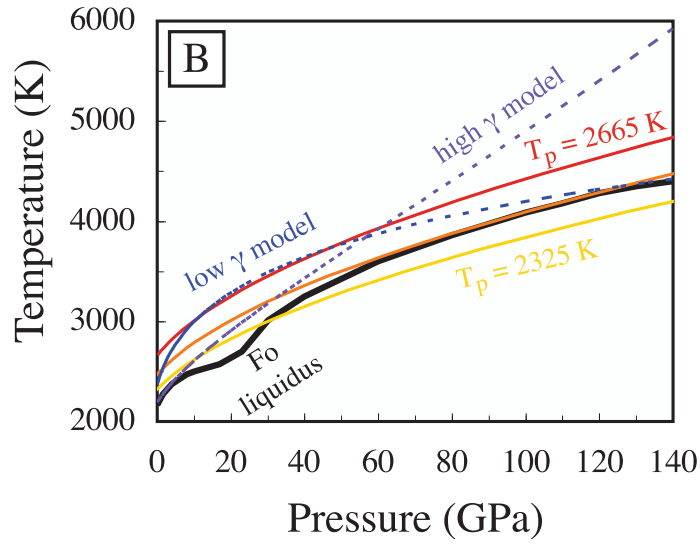


FIGURE 1.11 – Influence du paramètre de Grüneisen γ des liquides silicatés sur les zones en cristallisation de l’océan de magma terrestre. Le profil de température (l’isentropie) dans l’océan de magma est contrôlé par le paramètre de Grüneisen. Pour un liquidus donné, la cristallisation peut débuter dans le manteau supérieur pour des valeurs de γ élevées ou à la base du manteau pour des valeurs γ faibles. Les isentropes issues du paramètre de Grüneisen actuellement admis figurent en trait plein (jaune, orange et rouge) (Thomas et al., 2012; De Koker and Stixrude, 2009; de Koker et al., 2008). Source : Mosenfelder et al. (2009).

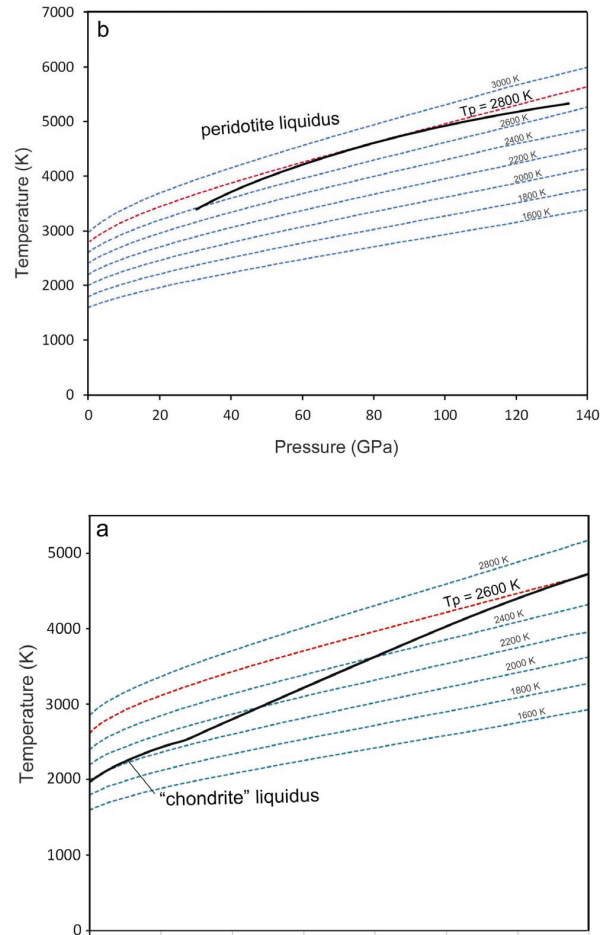


FIGURE 1.12 – Influence de la température du liquidus sur les zones en cristallisation d'un océan de magma. (En haut) Le gradient du liquidus est sous-isentropique pour le manteau inférieur. Dans ce cas, la cristallisation de l'océan de magma débute au milieu du manteau. (En bas) Le gradient du liquidus est super-isentropique, la cristallisation du manteau débute à la CMB. Il est important de pouvoir distinguer ces deux scénarios car ceux-ci entraînent des temps de cristallisation du manteau radicalement différents (voir figure 1.14). Source : Thomas et al. (2012).

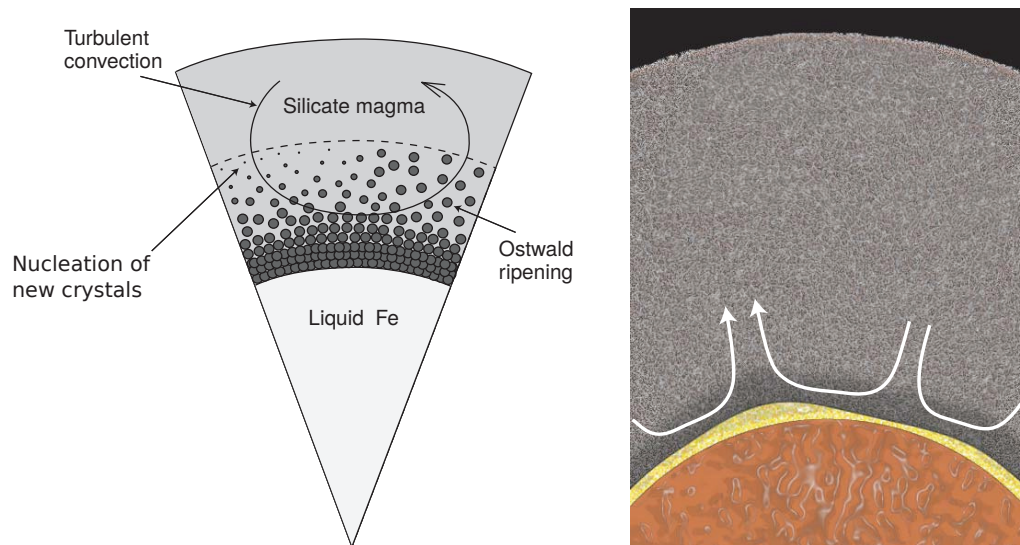


FIGURE 1.13 – Scénario de cristallisation d’océan de magma en fonction de la position relative du liquidus par rapport à l’isentrope dans l’océan de magma (voir figure 1.12). (À gauche) Le liquidus est super-isentropique. La cristallisation de l’océan de magma s’effectue de la CMB vers le haut (figure de Solomatov (2000)). (À droite) Le liquidus intersecte l’isentrope au milieu du manteau. Le manteau supérieur (en gris) a rapidement (à la même vitesse que le scénario décrit à gauche) cristallisé du milieu vers le haut. L’océan de magma basal (en jaune) cristallise lentement vers la CMB (figure de Labrosse et al. (2007)).

Dans le cas d'une cristallisation débutant à la CMB, en combien de temps l'océan de magma terrestre a-t-il cristallisé ?

La vitesse de refroidissement (i.e. cristallisation) du manteau dépend de sa capacité à évacuer sa chaleur. Commençons par décrire le cas où le manteau cristallise depuis la CMB vers le haut.

En négligeant pour l'instant les effets d'une atmosphère primitive ou d'une couche solide conductrice à la surface, le refroidissement de l'océan de magma est limité par le flux de chaleur radiatif à la surface (loi de rayonnement d'un corps noir),

$$F_{BD} = \sigma T_s^4 \quad (1.5)$$

où σ désigne la constante de Stefan Boltzmann et T_s la température de la surface de la Terre. La température de surface peut être contrainte par le flux de chaleur transporté par la convection. Dans le cas d'une convection turbulente, celles-ci ont généralement la forme suivante (Kraichnan, 1962; Siggia, 1994),

$$F_{conv} = A \frac{T_M - T_s}{L} Ra^{1/3} Pr^{-1/7} \quad (1.6)$$

où T_M désigne la température potentielle de l'océan de magma, Ra le nombre de Rayleigh et Pr le nombre de Prandtl,

$$Ra = \frac{\rho \alpha (T_m - T_s) g H^3}{D \mu_f}, \quad (1.7)$$

$$Pr = \frac{\mu_f}{\rho D}$$

avec ρ la densité moyenne du magma, α son expansion thermique, H l'épaisseur du manteau, g l'accélération de la pesanteur, D sa diffusivité thermique et μ_f la viscosité dynamique du magma et A une constante. À partir des équations (1.5) et (1.6) et des valeurs des paramètres physiques actuellement admises pour un océan de magma (voir table 1.1), on obtient un flux de chaleur à la surface de l'ordre de 10^6 W m^{-2} et une température de surface de l'ordre 1500 K (Solomatov, 2007). Il est important de préciser que la loi d'échelle (1.6) est valide uniquement tant que la viscosité reste très faible. Lorsque que la fraction de liquide atteint $\sim 40\%$, la viscosité augmente rapidement de plusieurs ordres de grandeurs et l'efficacité de l'évacuation de chaleur par la convection est considérablement diminuée. Ainsi, les temps de cristallisation présentés ici représentent le temps estimés pour atteindre cette limite rhéologique de 40% de liquide (Solomatov, 2007).

À partir de ce flux de chaleur F , on peut estimer un ordre de grandeur du temps t_{crist} nécessaire pour diminuer la température moyenne de l'océan de ΔT afin de cristalliser une fraction ¹⁵($\sim 60\%$) $1 - \phi$ de l'océan de magma,

$$t_{crist} = \frac{L(1 - \phi) + C_P \Delta T}{FS} M \quad (1.8)$$

où M est la masse de l'océan de magma, L la chaleur latente de cristallisation, S la surface de la Terre et C_P la capacité calorifique des liquides silicatés. À partir de ces hypothèses ¹⁶, Solomatov and Stevenson (1993c) ont montré que l'océan de magma terrestre devait avoir mis au moins 10^{-3} Ma pour atteindre la limite rhéologique de 60% de solide.

Cependant, l'évacuation de chaleur par radiation n'est plus valable dans le cas de la présence d'une atmosphère primitive opaque ou d'une proto-croûte solide dont les transferts thermiques s'effectueraient uniquement par conduction (Abe and Matsui, 1986).

Elkins-Tanton (2008); Abe (1993, 1997) ont montré qu'il était relativement facile de maintenir la température de surface au dessus du liquidus (i.e., afin d'éviter de faire apparaître une couche solide) en présence d'une atmosphère même faiblement isolante. Même si la température de surface parvenait à être inférieure au solidus, certains auteurs estiment que cette proto-croûte a peu de chance d'être stable durant les premiers instant de la cristallisation du manteau car les premiers cristaux solides devaient être plus denses que le magma (e.g., Walker et al. (1980); Elkins-Tanton (2012)).

Le refroidissement de l'océan de magma semble ainsi principalement contrôlé par la capacité de l'atmosphère terrestre primitive à évacuer la chaleur. Abe and Matsui (1986); Elkins-Tanton (2008) ont ainsi couplé le refroidissement d'un océan de magma à la formation d'une atmosphère primitive par dégazage du dioxyde de carbone et d'eau. Dans ces modèles, la densité de flux radiatif à la surface est corrigée d'une émissivité effective ϵ qui est une fonction de la taille de l'atmosphère et de sa composition en gaz à effet de serre,

$$F_{atmo} = \epsilon \sigma T_s^4 \quad (1.9)$$

Elkins-Tanton (2008) ont choisi l'équation de refroidissement suivante,

$$SF_{atmo} = S(r) \rho L \frac{dr}{dt} + \frac{4}{3} \pi \rho C_P \frac{d[T_s(R^3 - r^3)]}{dt} \quad (1.10)$$

15. Dans cette thèse, on note ϕ la fraction de liquide.

16. Solomatov and Stevenson (1993c) considèrent qu'il faut diminuer la température moyenne du manteau de $\Delta T = 1000$ K pour cristalliser 60% du manteau terrestre.

où R désigne le rayon de la planète, r le rayon du front de cristallisation et $S(r)$ la surface du front de cristallisation qui tend vers $S(R) = S$. D'après ces études, la cristallisation d'un océan de magma a pu s'effectuer entre 10^{-2} Ma et 5 Ma en fonction du contenu initial en CO_2 et H_2O de l'atmosphère et, de la taille de l'océan de magma (figure 1.14).

Dans le cas d'une cristallisation débutant au milieu du manteau, en combien de temps l'océan de magma terrestre a-t-il cristallisé ?

Dans le cas où la cristallisation de l'océan de magma débute au milieu du manteau, le refroidissement du manteau profond n'est pas contraint par une atmosphère mais par le manteau solide sus-jacent qui cristallise rapidement. Les temps de cristallisation décrits précédemment définissent ainsi un ordre de grandeur pour le temps d'apparition d'un jeune manteau solide supérieur. Labrosse et al. (2007) ont proposé un modèle de refroidissement dans lequel le refroidissement de l'océan de magma basal est contrôlé par le flux de chaleur conductif F_{cond} autorisé par la couche limite thermique du manteau supérieur¹⁷. La densité de ce flux s'écrit,

$$F_{cond} = k \frac{T_L - T_m}{\delta} \quad (1.11)$$

où k désigne la conductivité thermique, T_m la température moyenne du manteau solide, T_L la température du liquidus¹⁸ et δ l'épaisseur de la couche limite. Une version simplifiée de l'équation de refroidissement choisie par Labrosse et al. (2007) s'écrit de la forme suivante,

$$S(a)F_{cond} = -M_C C_{P,C} \frac{dT_{bmo}}{dt} - S(a)\rho L \frac{da}{dt} + Q(t) \quad (1.12)$$

où a désigne le rayon supérieur de l'océan de magma basal qui tend vers le rayon de la CMB, $S(a)$ la surface de l'océan de magma en contact avec le manteau solide supérieur, M_C est la masse du noyau (on néglige ici la masse de l'océan de magma qui varie dans le temps), $C_{P,C}$ la capacité calorifique du noyau, T_{bmo} la température moyenne de l'océan de magma basal et $Q(t)$ une source d'énergie radioactive éventuelle. En admettant que les profils de température dans le noyau et dans l'océan de magma soient isentropiques et que les couches limites thermiques soient de faible

17. Ces auteurs négligent un délai éventuel de la mise en place de la convection et considèrent une épaisseur de couche limite δ constante durant la cristallisation de l'océan de magma basal. Ces hypothèses restent raisonnable compte-tenu de l'ordre de grandeur des temps de cristallisation obtenus pour l'océan de magma basal.

18. Le front de cristallisation suit le liquidus.

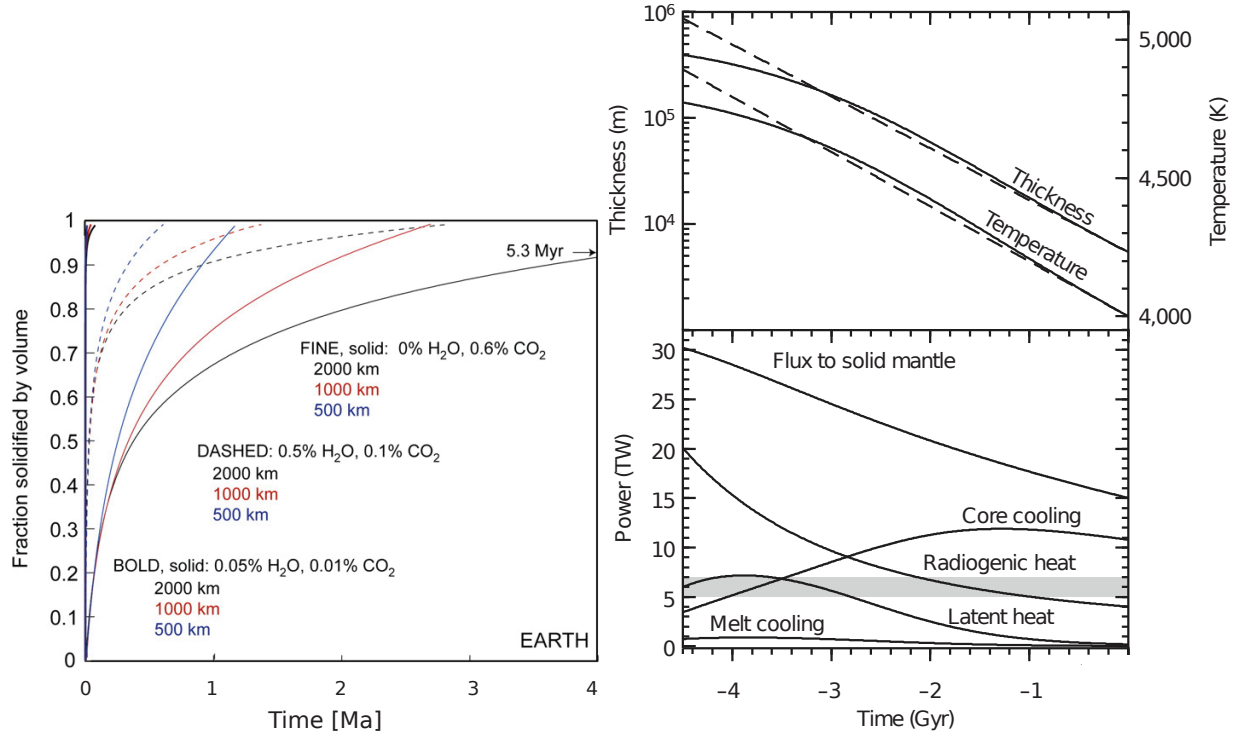


FIGURE 1.14 – Temps de cristallisation du manteau terrestre en fonction de la position du liquidus du manteau par rapport à l'isentrope de l'océan de magma. (À gauche) La cristallisation du manteau s'effectue du bas vers la surface. Le refroidissement est contrôlé par le flux de chaleur à travers l'atmosphère primitive. Ce dernier dépend de la taille de l'atmosphère et de sa composition en gaz à effet de serre (principalement CO₂ et H₂O). Cette figure décrit l'évolution de la fraction de solide dans le manteau en fonction du temps pour trois compositions en gaz à effets de serre (0% H₂O et 0.6% CO₂; 0.5% H₂O et 0.1% CO₂; 0.05% H₂O et 0.01% CO₂) et la profondeur initiale de l'océan de magma (500km, 1000km et 2000km). Pour ce scénario, le manteau cristallise en moins de 6 Ma (Elkins-Tanton, 2008). (À droite) Evolution de l'épaisseur de l'océan de magma basal en fonction du temps. Ce modèle débute lorsque le manteau supérieur a atteint 60% de solide. La cristallisation de l'océan de magma basal s'effectue du haut vers la CMB. On peut noter l'importance du chauffage radioactif au début de l'histoire de l'océan de magma basal. Pour ce scénario, des reliques de la cristallisation du manteau pourraient résider actuellement à la CMB (Labrosse et al., 2007).

épaisseur à l'interface noyau-manteau, la température moyenne du noyau T_c et de l'océan de magma basal T_{bmo} sont approximativement égales à celle du liquidus T_L à la profondeur du front de cristallisation. Il est donc possible de lier la température de l'océan de magma à son épaisseur car la température de liquidus dépend de la profondeur (Labrosse et al., 2007). Le flux de chaleur à travers le manteau solide étant largement inférieur à celui autorisé par radiation, la cristallisation d'un océan magma basal peut s'effectuer sur des échelles de temps comparables à l'âge de la Terre (figure 1.14). Labrosse et al. (2007) proposent que la cristallisation d'un océan de magma basal puisse expliquer la présence actuelle de matériel partiellement fondu à la CMB.

En fonction des positions relatives du liquidus et du géotherme dans l'océan de magma, le temps de cristallisation du manteau terrestre peut varier considérablement (5 Ma ou 4 Ga). Ces quantités sont ainsi d'une importance cruciale pour contraindre le scénario de cristallisation du manteau terrestre.

Importance du seuil rhéologique $\phi \sim 40\%$ lors de la cristallisation d'un océan de magma

Le processus de fractionnement dans un océan de magma s'effectue par séparation de la phase solide et de la phase liquide par la force de gravité. La différence de densité entre solide et liquide définit le sens de la force de flottabilité (flottaison ou plongement des cristaux). Pour que ce processus soit efficace, il faut que les vitesses de séparation des phases soient supérieures aux vitesses générées par la convection (i.e. les vitesses d'entraînement). Dans le cas de la dynamique de cristallisation d'océan de magma, ces vitesses d'entraînement sont principalement contrôlées par la viscosité qui peut varier de 20 ordres de grandeurs au cours de la cristallisation. Ceci représente une difficulté majeure dans l'étude de la dynamique de ce type de système qui passe d'une convection à l'état liquide extrêmement turbulente et chaotique ($\mu_f \sim 1$ Pa s, $Ra \sim 10^{30}$, $Re \sim 10^8$) à une convection à l'état solide ($\mu_s \sim 10^{18}$ Pa s (e.g., Karato and Li (1992); Wright and Price (1993)), $Ra \sim 10^{10}$). Dans la suite, on présente séparément la possibilité de fractionnement dans le cas du régime convectif où le liquide est majoritaire ($\phi > 40\%$) et dans le cas d'une convection où le solide est majoritaire ($\phi < 40\%$).

Processus de fractionnement chimique lorsque $\phi > 40\%$

Les premières études de la dynamique des océans de magma ont étudié le cas où les solides sont plus denses que les liquides (e.g., Tonks and Melosh (1990); Solomatov and Stevenson (1993c,b,a); Solomatov (1995)). Ainsi, la question est ici de savoir si

ces premiers grains sont à même de tomber à la base du manteau. Ces premières études ont distingué deux mécanismes de fractionnement dans le cas où la fraction de liquide est majoritaire :

- La chute de cristaux peut supprimer la convection si celle-ci n'est pas assez vigoureuse pour suspendre les grains (Solomatov and Stevenson, 1993c).
- Même si les grains peuvent-être suspendus dans la zone de *mush*, la composante verticale de la vitesse d'entraînement tend vers 0 lorsque l'on se rapproche du front de cristallisation. D'après leurs études expérimentales, Martin and Nokes (1988, 1989) estiment qu'il n'est alors plus possible de réentraîner ces particules. Tonks and Melosh (1990) ont montré que dans le cas turbulent¹⁹ le couplage visqueux pourrait détacher ces particules de la base et les réentraîner dans la zone de *mush*. Solomatov and Stevenson (1993c) ont montré par une expérience de laboratoire que ces grains pouvaient être réentraînés après avoir été rassemblés en dunes. Si l'écoulement est assez puissant, il est possible de réentraîner les particules situées au sommet de ces dunes. Sur ce sujet, voir aussi les travaux de Suckale et al. (2012) et Verhoeven and Schmalzl (2009).

Pour un contraste de densité donné entre liquide et solide, ces deux types de mécanismes fournissent uniquement une contrainte sur la taille des grains (~ 1 mm de diamètre (Solomatov, 2007)). En effet, l'efficacité de la séparation de phase (à vaincre par la convection) est une compétition entre le poids (force de volume) et la résistance due aux frottements visqueux (force de surface). Par exemple, des gros grains (> 1 m) légèrement plus denses que le liquide tomberont facilement tandis qu'il peut être difficile de faire tomber des "paillettes" extrêmement lourdes.

Ainsi, dans le cas où la fraction de liquide est majoritaire, l'efficacité du fractionnement est intimement liée à la taille des grains. L'étude de la croissance des grains dans un océan de magma a aussi été effectuée par ces auteurs²⁰. Cependant, il s'avère que les incertitudes sur ces résultats ne permettent pas d'estimer si le diamètre des grains est supérieur au diamètre critique impliquant un phénomène de fractionnement (Solomatov, 2007).

19. Les études de Martin and Nokes (1988, 1989) ont été effectuées à nombre de Reynolds trop faible (Solomatov, 2007).

20. Solomatov and Stevenson (1993b) ont étudié le cas de la croissance de grains contrôlée par la cinétique de cristallisation à l'interface et Solomatov (1995) pour le cas de la croissance contrôlée par la diffusion chimique

Processus de fractionnement chimique lorsque $\phi < 40\%$

En quelques millions d'années, la fraction de liquide dans le manteau solide (ou uniquement le manteau supérieur, voir paragraphe précédent) atteint le seuil de transition rhéologique ($\phi \sim 40\%$). Cette transition caractérise la fraction de liquide à partir de laquelle les grains entrent en contact et affectent considérablement la viscosité du système. Dans ce régime, la différenciation s'effectue par percolation du liquide à travers la matrice solide. Cette percolation est principalement contrôlée par le contraste de densité entre les solides et les liquides.

De nombreuses études expérimentales et numériques ont ainsi cherché à estimer ce contraste de densité entre solides et liquides à hautes pressions (voir chapitre 2.2.3) mais la question reste encore ouverte. Durant ces travaux de thèse, aucune étude visant à la modélisation de l'évolution d'un océan de magma dans ce régime ($\phi < 40\%$) n'a pu être identifiée.

1.5 Objectifs de thèse

À travers cette introduction, nous avons montré que l'étude de l'hypothèse selon laquelle la structure de la D'' (LLSVPs et ULVZs) et diverses anomalies géochimiques (e.g., ^{142}Nd) étaient issues de la cristallisation d'un océan de magma primitif, reposait actuellement sur deux inconnues : la température du liquidus des silicates à hautes pressions et les contrastes de densités entre solides et liquides.

Le second chapitre de cette thèse se consacre ainsi à l'élaboration d'un modèle thermodynamique auto-cohérent capable de prédire ces quantités.

Le troisième chapitre se consacre à la construction d'un modèle de convection multiphasique permettant d'étudier le processus de percolation lorsque le manteau terrestre atteint la transition rhéologique solide-liquide. Même si la modélisation d'un océan de magma extrêmement turbulent reste difficilement accessible pour l'instant, la physique de la convection multiphasique lorsque la fraction de solide est majoritaire est à portée de main (e.g. Bercovici et al. (2001)). Il semble alors possible de proposer un modèle géodynamique de l'évolution d'un océan de magma terrestre dans ce régime.

CHAPITRE 2

Thermochimie de la cristallisation du manteau terrestre

*"Et lorsque la mort vient abolir une chose,
ce n'est pas en tuant les corps de sa matière,
mais c'est en dissolvant leur union entre eux.
Et ensuite, elle unit chacun d'eux avec d'autres,
et fait que toute chose a sa forme qui change
ainsi que sa couleur, que les choses recoivent
la sensibilité et en un rien de temps
la rendent, de façon à te faire savoir
que, pour ces mêmes corps premiers, ce qui importe,
c'est avec quels ils sont combinés et comment,
quels sont les mouvements qu'ils échangent entre eux, [...]"*

Lucrèce, *De rerum natura*, Livre II, v. 534-543

Sommaire

2.1	Présentation	43
2.2	Etat de l'art	45
2.2.1	Reproduire les conditions des intérieurs planétaires	45
2.2.2	Liquidus et solidus	52
2.2.3	Les contrastes de densité entre solides et liquides	59
2.2.4	Fractionnement chimique entre solides et liquides	66
2.2.5	"In a nutshell"...	73
2.3	Thermodynamique dans le système MgO-FeO-SiO₂	74
2.3.1	L'approche auto-cohérente ("self-consistent") en thermodynamique	74
2.3.2	Remarques sur les équations d'état	77
2.3.3	Construction de la base de donnée thermodynamique	82
2.3.4	Energie de Gibbs des <i>end-members</i> solides	85
2.3.5	Energie de Gibbs des pôles purs (<i>end-members</i>) des liquides	86
2.3.6	Écriture des équilibres thermodynamiques dans le système MgO-FeO-SiO ₂	92
2.4	Détermination des paramètres thermodynamiques	98
2.4.1	Modèle thermodynamique direct	98
2.4.2	Inversion	101
2.5	Schéma d'implémentation de la cristallisation	106
2.6	Résultats	108

2.1 Présentation

Un modèle géodynamique cherche à expliquer un problème géologique en utilisant un cadre physique simple. Celui-ci nécessite que (1) le problème physique ait pu être formalisé mathématiquement, (2) que les solutions du modèle mathématique soient accessibles et (3) que les paramètres qui gouvernent le phénomène que l'on veut modéliser soient relativement connus. Cette thèse a pour objectif d'élaborer un modèle géodynamique de la cristallisation du manteau terrestre. Ce chapitre présente la construction d'un modèle thermodynamique permettant de fournir les paramètres qui semblent actuellement essentiels à la description de la cristallisation du manteau terrestre.

Modéliser la cristallisation du manteau terrestre nécessite de connaître les températures de fusion (solidus) et de cristallisation (liquidus) d'une composition mantellique. Ces températures devront ensuite être comparées à la température dans le manteau en fonction de la profondeur, le géotherme. La partie (2.2.2) présente les travaux qui se sont concentrés sur la détermination de ces températures.

Dans un système convectif, tel un océan de magma, ce sont les variations de densité soumises au champ de gravité qui sont le moteur de la dynamique. Durant la cristallisation, le changement de phase de l'état liquide à solide est accompagné de variations de densité qui peuvent éventuellement affecter la dynamique convective et le transport de matériaux de compositions hétérogènes. Ces variations de densité peuvent être de deux types. À composition constante, la compressibilité et l'expansivité thermique contrôlent la variation de densité de la matière en fonction de la pression et de la température. La partie (2.2.3) présente les travaux qui se sont concentrés à l'évaluation des densités des magmas à composition constante, ainsi qu'au contraste de densité entre solide et liquide de composition mantellique. Ce contraste de densité entre solide et liquide peut aussi être significativement affecté par leur composition respective. Ainsi le partitionnement du fer entre liquide et solide est rapidement apparu comme un facteur non-négligeable pour l'évaluation du contraste de densité solide/liquide. La partie (2.2.4) décrit ainsi l'état de l'art concernant les mesures de coefficients de partition du fer dans les conditions de pression du manteau terrestre.

Actuellement, il n'y a pas de consensus sur le scénario de cristallisation d'un océan de magma primitif car ces données primordiales (liquidus, solidus, contraste de densité solide-liquide et coefficient de partition du fer) sont très incertaines. Jusqu'à maintenant, chacune de ces données a été estimée indépendamment. En réalité, ces informations thermodynamiques sont étroitement liées par les lois de la thermodynamique. On peut trouver une illustration simple de ces liens dans la pente de

Clapeyron valable pour un changement de phase univariant,

$$\frac{\partial T^{eq}}{\partial P} = \frac{T^{eq} \Delta V^{S-L}}{L} \quad (2.1)$$

où T^{eq} représente la température d'équilibre entre le solide et le liquide de composition identique, P la pression, ΔV^{S-L} la différence de volume entre le liquide et le solide, et L la chaleur latente de cristallisation. Cette relation stipule que la variation de la température d'équilibre entre le solide et le liquide est une fonction de leur contraste de densité (ΔV^{S-L}). Actuellement, températures de changement de phase, densités des phases et paramètres thermochimiques ont été mesurés et ne font pas l'unanimité. Cependant, on ne s'est pas assuré que ces paramètres vérifiaient les contraintes thermodynamiques comme celles de l'équation (2.1) dans le cas univariant. L'objectif de ce chapitre de thèse est d'appliquer ce type de contraintes à un système multivariant.

On commence ainsi par présenter le formalisme général : la thermodynamique auto-cohérente (partie 2.3.1). Nous verrons que son application aux liquides silicatés peut s'avérer difficile en l'état actuel de nos connaissances des magmas à hautes pressions. Après avoir expliqué pourquoi nous avons réduit notre système thermodynamique au ternaire MgO-FeO-SiO₂ (partie 2.3.3), nous décrivons les potentiels thermodynamiques que l'on a choisi pour le caractériser (parties 2.3.4 et 2.3.5). C'est à partir de ceux-ci que l'on construit notre modèle thermodynamique (partie 2.3.6). Ce modèle a pour objectif de prédire d'une manière auto-cohérente, les températures de fusion et de cristallisation, les coefficients de partitions du fer entre solide et liquide ainsi que leurs contrastes de densité.

Lorsque ces travaux ont commencé, deux ingrédients manquaient à notre modèle : la description thermodynamique du liquide de composition oxyde de fer (FeO) et les propriétés de mélange du liquide dans le système ternaire MgO-FeO-SiO₂. Nous décrivons dans la partie (2.4) comment il est possible de déterminer ces paramètres à partir d'observations qui les impliquent : les coefficients de partition du fer entre les solides et les liquides (aux conditions du manteau inférieur bridgmanite/liquide et ferropériclases/liquide), la densité du liquide de composition fayalite (Fe_2SiO_4) et la courbe de fusion de la wustite.

Nous utilisons ensuite cette base de données pour dériver d'une manière auto-cohérente le liquidus et solidus d'une composition mantellique simplifiée. Nous sommes ainsi capables de prédire des séquences de cristallisation à hautes pressions et d'évaluer les contrastes de densité entre solides et liquides au cours de celles-ci. Nous pouvons donc commencer à discuter de scénarios de cristallisation. Ces résultats sont présentés à travers l'article "*Thermodynamics of the MgO-FeO-SiO₂ system : Application to a crystallizing Earth's magma ocean*" publié le 4 août 2015 dans la revue

2.2 Etat de l'art

2.2.1 Reproduire les conditions des intérieurs planétaires

Ayant pour but de comprendre la cristallisation du manteau terrestre, nous sommes tributaires des données thermodynamiques disponibles sur les matériaux silicatés solides et liquides dans les conditions de hautes pressions (140 GPa) et hautes températures (5000 K). L'étude de ces matériaux en conditions extrêmes dépend d'une part de la capacité des expérimentateurs à atteindre ces domaines de pression mais aussi à les analyser. Contrairement aux solides présentant des structures minéralogiques périodiques dont les méthodes d'analyses sont largement éprouvées depuis un siècle¹, la caractérisation des liquides à très hautes pressions reste actuellement encore problématique mais prometteuse. De nos jours, nous avons à notre disposition deux types d'outils pour atteindre de très hautes pressions en laboratoire : les dispositifs statiques (type presse multi-enclumes) et les dispositifs dynamiques (canon à onde de choc). Depuis quelques années, ces approches sont désormais concurrencées par les méthodes numériques de dynamique moléculaire. Avant de présenter les résultats scientifiques issus de ces méthodes, nous rappelons ici brièvement leurs principes fondamentaux.

Les canons à ondes de choc

Actuellement, les pressions les plus élevées sont atteintes en laboratoire par les dispositifs dynamiques. Le principe consiste à envoyer des ondes de choc sur l'échantillon que l'on veut analyser (voir Figure 2.1).

On peut ainsi déterminer les paramètres élastiques de l'échantillon car la propagation de l'onde de choc dans l'échantillon est une expression de ses paramètres thermodynamiques. Un premier inconvénient de cette méthode est dû au fait que la durée de l'expérience est extrêmement brève (quelques nanosecondes), ce qui rend pour l'instant impossible l'analyse de l'échantillon *in-situ*². Les paramètres élastiques de l'échantillon sont déterminés en supposant que sa compression-décompression suit un chemin thermodynamique appelé Hugoniot (Figure 2.2).

1. Nous fêtons l'année dernière le centenaire de la cristallographie moderne initiée par le prix nobel Max Von Laue en 1914.

2. Des méthodes de détection ultra rapide par rayon X (d'Almeida and Gupta, 2000) et neutrons (Siwick et al., 2003) sont en cours de perfectionnement.

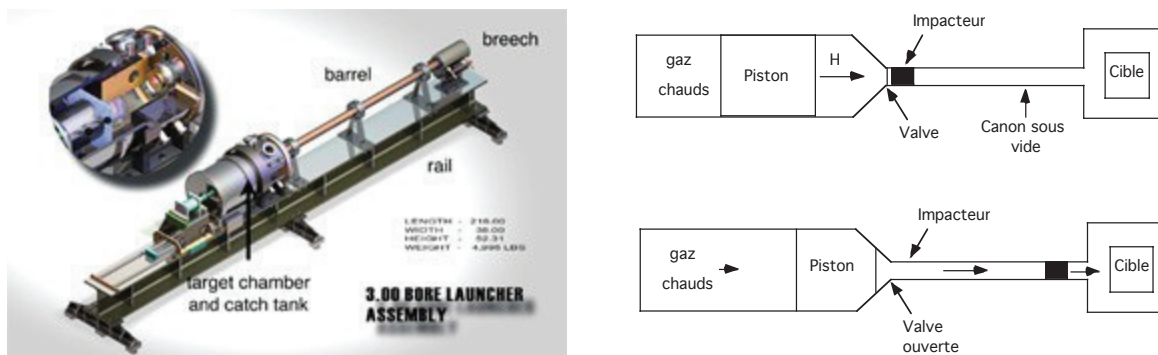


FIGURE 2.1 – (À gauche) Illustration d’une installation de canon à onde de choc. Extrait de *cdac.carnegiescience.edu*. (À droite) Illustration du principe du canon à onde de choc. On comprime l’air situé entre le piston et la valve de l’entrée du canon (zone H). Dès que la pression est assez grande, la valve cède. L’air qui s’engouffre dans le canon accélère ainsi l’impacteur. L’impact de celui-ci sur la cible génère une onde choc qui permet de déterminer les paramètres élastiques de l’échantillon. Extrait de [Phillipe, 2001].

Ce chemin peut être très complexe si l’on souhaite caractériser un échantillon liquide. En effet, si l’échantillon avant choc est à l’état solide, il subira éventuellement plusieurs changements de phases à l’état solide avant d’atteindre l’état liquide que l’on souhaite caractériser (figure 2.2). Même si ces multiples changements de phases peuvent être détectés grâce aux discontinuités qu’ils induisent dans les courbes pression-densité (Akens and Ahrens, 2002), cette méthode nécessite de connaître l’enthalpie de fusion du matériau en question (Mosenfelder et al., 2007, 2009). Il semble ainsi plus approprié de débiter l’expérience avec un échantillon fondu. Cette dernière approche, plus directe, a été initiée par Rigden et al. (1984) qui détermina la densité d’un basalte fondu jusqu’à 23 GPa. Cependant, Wakabayashi et al. (2014) a montré que les changements structuraux progressifs opérant dans les magmas pouvaient affecter d’une manière non négligeable la détermination de la température dans ces expériences. Ceci pourrait ainsi nuancer la pertinence de l’utilisation des expériences de choc pour l’étude quantitative des liquides à hautes pressions.

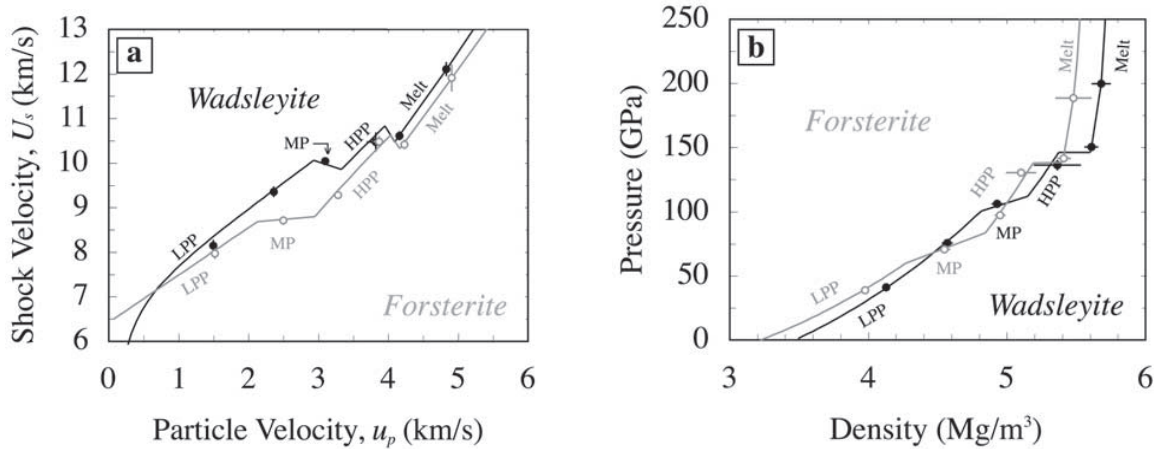


FIGURE 2.2 – Chemins Hugoniots associés à la compression dynamique d’une olivine (Mg_2SiO_4). (À gauche) Chemin Hugoniots dans l’espace u_s (vitesse de l’onde de choc) - u_p (vitesse locale de la particule). (À droite) Chemin Hugoniots dans l’espace *pression* – *densité*. Les relations de Rankine-Hugoniots relient la figure gauche et la figure droite par la conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l’énergie. Ces chemins mettent en évidence pour chaque phase minéralogique (Forstérite et Wadsleyite) différents régimes de compression : basse pression (*Low Pressure Phase*, LPP), intermédiaire (*Mixed Phase*, MP), haute pression (*High Pressure Phase*, HPP) et liquide (*melt*). Extrait de Mosenfelder et al. (2007).

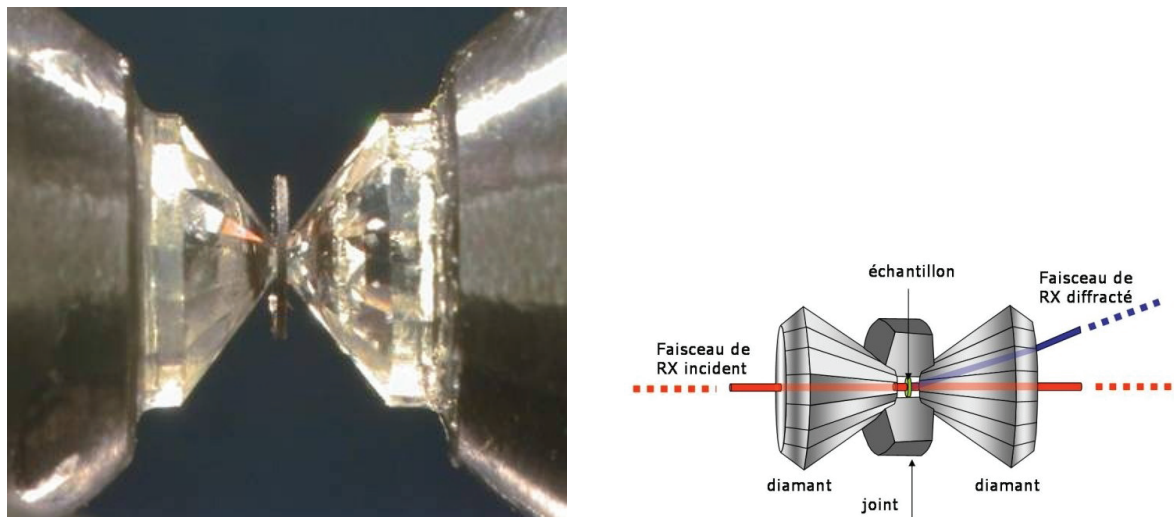


FIGURE 2.3 – (À gauche) Photo d’une enclume à diamant. Le diamètre des tablettes des diamants se situe généralement entre 10 et 700 μm . (À droite) Schéma simplifié illustrant les trajets des rayons X permettant d’analyser l’échantillon pendant la compression par les diamants. Gillet (2004) *ENS-Planète Terre*, Philippe Gillet.

La presse à enclumes à diamant chauffée au laser (*Laser heated diamond anvil cell, LH-DAC*)

Même si les méthodes de compression statique³ ne dépassent pas confortablement 250 GPa⁴, elles offrent le formidable avantage de pouvoir être couplées à des méthodes d’analyses *in-situ*. Le but étant d’atteindre de grandes pressions (P), le principe consiste à maximiser le rapport $P = F/S$ soit en diminuant la taille de l’échantillon (S) soit en appliquant une plus grande force (F). Typiquement, un échantillon de l’ordre du μm est comprimé à l’aide de deux diamants (figure 2.3).

On utilise le diamant pour comprimer la cellule car d’une part, c’est le matériau le plus résistant à la déformation que l’on connaisse mais aussi parce qu’il est transparent à la lumière visible. On peut ainsi chauffer l’échantillon en compression en focalisant un rayon laser passant à travers le diamant. Les deux dimensions de l’espace P - T sont

3. Les méthodes de compression statique comprennent aussi les presses piston-cylindres ($< 4\text{GPa}$) et les presses multi-enclumes ($< 30\text{GPa}$) dont on ne discutera pas ici.

4. Dubrovinsky et al. (2012) proposent un prototype de DAC permettant d’atteindre des pressions de plus 600 GPa.

donc contrôlées indépendamment. Afin de se rapprocher de conditions hydrostatiques de compression, l'échantillon n'est pas directement en contact avec les diamants mais est séparé de ceux-ci par un transmetteur de pression (figure 2.3). En fonction des conditions de température et de pression que l'on souhaite atteindre, le cahier des charges de ce transmetteur de pression peut être assez restrictif : inertie chimique avec l'échantillon, faible conductivité thermique afin de pouvoir chauffer facilement la cellule, faible module de cisaillement afin de minimiser les contraintes déviatoriques sur l'échantillon... Dès lors que la température et la pression peuvent être contrôlées en fonction du temps, on peut soumettre l'échantillon à diverses méthodes d'analyse *in-situ* sous réserve que l'agencement de l'instrumentation le permette. Nous ne discuterons pas en détails de ces méthodes d'analyses qui sont désormais effectuées de manière routinière pour caractériser les solides à hautes pressions⁵. Il semble plus pertinent ici de soulever un des problèmes majeurs inhérents aux expériences en cellule à enclumes à diamants : le gradient thermique au sein de l'échantillon.

Ce gradient thermique est principalement dû au fait que le laser ne chauffe pas d'une manière uniforme l'échantillon, mais est focalisé sur une surface plus ou moins grande afin d'atteindre de plus hautes températures. Les diamants à faible conductivité thermique restant froids, la différence de température entre le centre et les extrémités de l'échantillon peut atteindre plusieurs milliers de degrés K (figure 2.4). Il n'est donc pas impossible que l'échantillon convecte lors de l'expérience (Andrault et al., 2014) (à cause d'effets de tension superficielle solide-liquide). Il peut ainsi devenir difficile de comparer des résultats issus de groupes différents car ce gradient thermique dépend de plusieurs facteurs (géométrie de l'échantillon, température, type de laser...) et que chaque groupe adopte sa méthode pour limiter son influence sur le résultat en fonction de son objectif. Par exemple, dans le cadre des matériaux silicatés, si l'on cherche à déterminer la température de fusion d'une composition en détectant la présence d'un liquide par diffraction X , on a besoin d'un échantillon d'assez grande taille⁶. Ceci augmentant le gradient thermique dans la cellule, la température de fusion pourrait ne pas être mesurée assez précisément. À l'inverse, si l'on souhaite minimiser ce gradient thermique en diminuant la taille de l'échantillon, on est forcé d'adopter un critère de détection différent qui peut s'avérer tout aussi peu fiable.

5. On pourrait citer les méthodes de diffraction des rayons X , diffraction des neutrons, fluorescence X , spectroscopie Raman...

6. Les matériaux composés d'éléments à faible numéro atomique sont moins sensibles à la diffraction des rayons X .

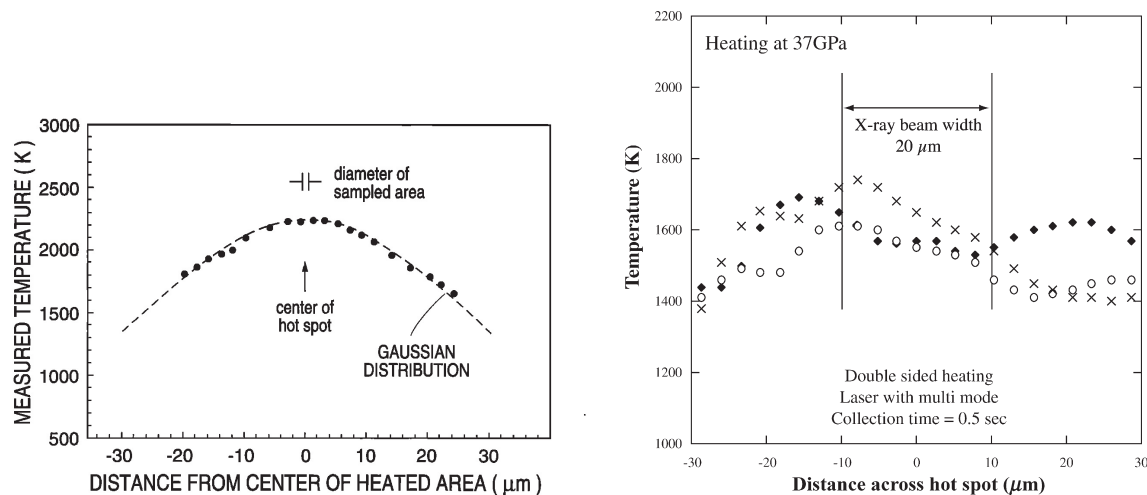


FIGURE 2.4 – Gradient thermique en cellule à enclumes à diamants. (À gauche) (Boehler, 2000). (À droite) (Murakami et al., 2004). Ces figures ne doivent pas être interprétées comme le cas général. Elles illustrent, à titre indicatif, les différences éventuelles de gradient thermique entre les expériences en cellule à diamants.

Dynamique moléculaire *ab-initio*

Depuis une quinzaine d'années, la chimie quantique, utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory* ou *DFT*) apparaît comme un outil révolutionnaire pour approcher, par la voie numérique, la structure des liquides et des solides dans des conditions $P - T$ difficilement accessibles par les expérimentateurs de laboratoire (Brodholt and Vocablo, 2006). L'idée consiste à calculer la structure moléculaire d'un ensemble d'atomes directement à partir de leurs structures électroniques (figure 2.5). Ces modèles sont nommés *ab-initio* car les forces inter-atomiques ne sont pas prescrites mais sont des fonctions de la structure électronique des atomes qui est elle-même calculée à partir d'une approximation de l'équation de Schrödinger. Cette théorie est basée sur les travaux fondamentaux de Hohenberg and Kohn (1964) et Kohn and Sham (1965). Cependant celle-ci requière une paramétrisation de l'interaction entre les électrons que l'on n'est actuellement pas en mesure de calculer exactement. Ainsi la *DFT* se décline en plusieurs sous-branches selon l'approximation ad-hoc que l'on choisit pour les fonctions de corrélation inter-électroniques (*Local Density approximation LDA*, *Generalized Gradient approximation GGA*, *GGA+U...*).

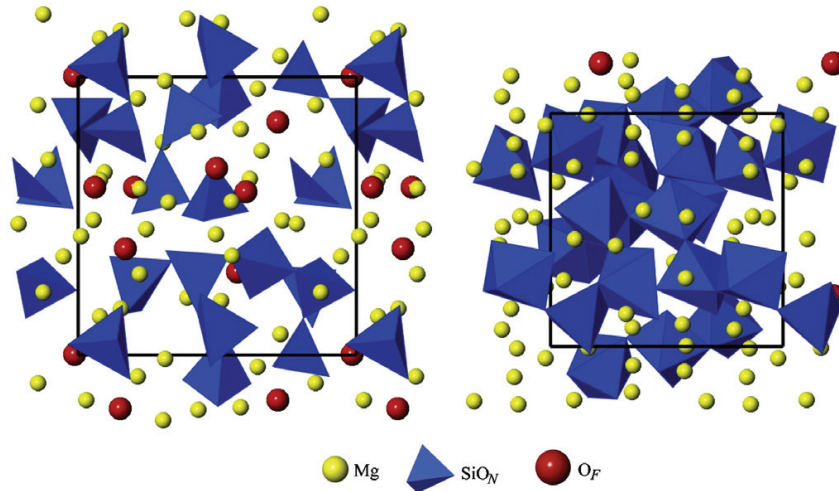


FIGURE 2.5 – Structure moléculaire de l’olivine liquide en dynamique moléculaire ab-initio. Les sphères rouges représentent les atomes d’oxygène libres. Les polyèdres bleus représentent les polyèdres de coordination de l’atome de silicium. Les points jaunes illustrent la position des atomes de magnésium. (À gauche) Snapshot à 0 GPa. La structure à basse pression, relativement aérée, est caractérisée par une coordination de l’atome de silicium de 4 (les polyèdres sont des tétraèdres). Il y a encore beaucoup d’atomes d’oxygène libres. (À droite) Snapshot à 175 GPa, la structure compacte du liquide est associée à une coordination de l’atome de silicium de 6 limitant le nombre d’oxygènes libres par rapport à la structure basse pression. Extrait de de Koker et al. (2008).

Notons que ces approximations deviennent un facteur critique lorsque l’on s’intéresse à des matériaux dont les corrélations électroniques sont conséquentes comme pour le cas des éléments conducteurs (ex : fer) ou lorsqu’il s’avère que des éléments non conducteurs sont censés le devenir à très haute pression. Contrairement aux expériences de laboratoire, les modèles de dynamique moléculaire offrent une description thermodynamique complète de l’énergie du système (volume et entropie). Les données thermodynamiques issues de cette approche sont donc généralement auto-cohérentes. Cette méthode s’avère cependant énormément couteuse en temps de calcul et ne permet actuellement la modélisation que d’un très faible nombre d’atomes (<1000) sur des temps infimes (< 10 ps).

Ainsi, une étude interdisciplinaire combinant des méthodes expérimentales (presse multi-enclumes, expérience de choc) et l’approche numérique (*DFT*) reste inévitable

pour déterminer les propriétés des matériaux dans les conditions extrêmes des intérieurs planétaires. Même si les méthodes de dynamique moléculaire permettent de déterminer l'ensemble des propriétés thermodynamiques d'un matériau (propriétés élastiques et thermiques) d'une manière auto-cohérente jusqu'à 1 TPa, les méthodes expérimentales demeurent sans concurrence pour observer le comportement de compositions chimiques que la physique peine à modéliser.

2.2.2 Liquidus et solidus

Les premières estimations de température de fusion de compositions mantelliques à hautes pressions (> 10 GPa) datent du début des années 80. Aidées par les progrès considérables des presses multi-enclumes, ces recherches étaient initialement motivées par la compréhension de la genèse des roches magmatiques. Par exemple, dans le cas des komatiites (Viljoen and Viljoen, 1970), il a été rapidement postulé que ces roches très riches en magnésium (environ 3 fois plus qu'un basalte) se soient formées à des températures plus élevées que celles occasionnant les basaltes actuels. Pauvres en éléments réfractaires, ce type de roche doit donc être associé à des taux de fusion plus importants. En mesurant le liquidus et solidus d'une composition mantellique, Takahashi (1986), a ainsi pu fournir des contraintes quantitatives (profondeur d'origine, environnement thermique moyen...) sur la genèse des komatiites.

Il est important de noter que dans ce type d'expérience, le choix de la composition censée représenter le manteau avant fusion partielle est capital. Si l'on souhaite utiliser une composition terrestre mantellique, considérée comme "réaliste" car observée sur le terrain, on se limite à des compositions chimiques qui ont affleurées à la surface de la Terre. Il est admis que la pyrolite est la composition chimique la plus primitive que l'on observe car sa fusion partielle permet d'expliquer, au premier ordre, les grandes familles de roches affleurantes : harzburgite, basalte et granite. Cependant, si l'on souhaite modéliser la cristallisation d'un manteau primitif cette composition n'est pas forcément la plus pertinente. Considérons le scénario dans lequel manteau supérieur et inférieur auraient des compositions significativement différentes, le liquidus d'une composition péridotitique aurait peut-être bien peu d'intérêt pour le manteau profond. Cette question est ainsi étroitement liée à l'hypothèse selon laquelle la composition actuelle du manteau est un produit de la cristallisation d'un manteau primitif (voir chapitre 1). Kumazawa and Fukao (1978); Kumazawa (1981); Takahashi (1986) semblent observer un héritage de cette cristallisation dans le fait que le liquidus à basse pression d'une composition péridotitique se situe extrêmement proche d'un cotectique. Zhang and Herzberg (1994), qui ont étendu ces mesures de liquidus et solidus à 22.5 GPa, ont eux aussi observé cette coïncidence qu'ils soulignent

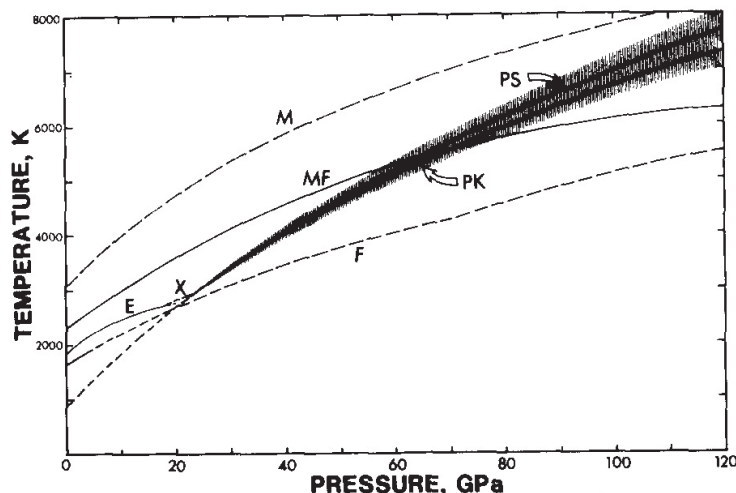


FIGURE 2.6 – Estimation à hautes pressions des températures de fusion des minéraux du manteau profond de Ohtani (1983) à partir des densités, incompressibilités et température de fusion à basse pression. (PK) : Pérovskite estimée à partir de l'équation d'état de Kraut-Kennedy, (PS) : Pérovskite estimée à partir de l'équation d'état de Simon, (M) : Periclase, (F) : Wustite, (MF) : Magnetowustite, (E) Enstatite. Ces calculs comptent parmi les premières estimations de température de fusion dans les conditions de pression du manteau profond. Extrait de Ohtani (1983).

dans leur article : "[...], it would be very unusual if it was purely by chance that there exists compositional identity between mantle peridotite and high-pressure cotectic liquid compositions. The implication is that mantle peridotite may indeed be the product of a large-scale differentiation event and that MgO/SiO_2 for mantle peridotite may have been phase equilibrium controlled by cotectic crystallization in a magma ocean." (Zhang and Herzberg, 1994). Une différenciation globale n'est pourtant pas à la faveur des géochimistes qui observent une composition presque chondritique du manteau supérieur en éléments réfractaires lithophiles (e.g., Kato et al. (1988)) (voir chapitre 1 et la partie 2.2.3 concernant les coefficients de partition entre liquide et solide).

Ohtani (1983) propose les premières estimations de la température de fusion des minéraux à très hautes pressions en extrapolant les données de basses pressions à l'aide d'équation d'état (2.6). Même si ces extrapolations restent souvent délicates, ces résultats sont, à "l'ordre zéro", relativement corrects compte-tenu des résultats dont nous bénéficions à l'heure actuelle.

Takahashi (1986); Zhang and Herzberg (1994); Ito et al. (2004) utilisaient des

presses multi-enclumes de type *Kawai* qui ne peuvent pas atteindre des pressions supérieures à 30 GPa. Il faut se tourner vers les premières expériences à enclumes à diamant pour atteindre des pressions de l'ordre de 100 GPa. Contrairement aux expériences précédentes qui utilisaient des compositions mantelliques (KLB-1 ou chondritique), les mesures de température de liquidus/solidus se sont d'abord concentrées sur les compositions associées aux phases pures de hautes pressions du manteau : (Fe,Mg) pérovskites (Knittle and Jeanloz, 1989; Zerr and Boehier, 1993; Sweeney and Heinz, 1993; Shen and Lazor, 1995), ferropériclases (Zerr and Boehier, 1993) et Ca-bridgmanite (Shen and Lazor, 1995; Zerr et al., 1997). Ces premières mesures ne parvenaient pas à s'accorder probablement à cause de différences dans les critères de détection de liquide (Boehler, 2000; Shen and Heinz, 1998) ou de différences de contenu en fer.

Les estimations de la température de fusion de la pérovskite ont pu converger pour la première fois lorsque des calculs de dynamique moléculaire *ab-initio* (Stixrude and Karki, 2005) ont pu corroborer des expériences de choc (Akins et al., 2004) et les expériences précédentes en cellule à enclumes de diamant (Zerr and Boehier, 1993; Shen and Lazor, 1995). Les calculs *ab-initio* ont ensuite été étendus aux périclases (Alfe, 2005; Karki et al., 2006) dont la mesure de la courbe de fusion en cellule à enclumes à diamant a été révisée à basse pression (Zhang and Fei, 2008). La courbe de fusion de l'oxyde de fer a été déterminée en cellules à enclumes de diamant (Fischer et al., 2011) jusqu'à 80 GPa.

Les températures de fusion des phases pures s'accordant peu à peu entre les diverses méthodes, les différentes équipes de recherche ont pu retourner vers les solidus et liquidus de compositions plus complexes. Actuellement, la communauté est partagée entre les résultats associés aux compositions périclotitique (Fiquet et al., 2010), chondritique (Andrault et al., 2011), pyrolitique (Nomura et al., 2014) et basaltique (Andrault et al., 2014) (Figure 2.7). Toutes ces expériences ont été menées en cellules à enclumes à diamant. Les difficultés majeures associées à la détermination des températures de fusion et de cristallisation dans ce type d'expérience sont liées (1) à notre capacité à détecter avec précision de très faibles (solidus) ou de très fortes (liquidus) fractions de liquide et (2) à l'influence de la composition sur ces températures (Mg/Si ratio, contenu en H_2O ...).

Dans les expériences de Fiquet et al. (2010), c'est l'apparition de *patterns* de diffraction X diffus (*diffuse X-ray scattering*) couplée à l'observation de recristallisation qui constituent le critère de détermination de liquide. Il semble pourtant difficile d'estimer à partir de quelle fraction de liquide la diffraction des rayons X fournira des spectres diffus. S'il s'avère qu'une quantité importante de liquide est nécessaire, ce

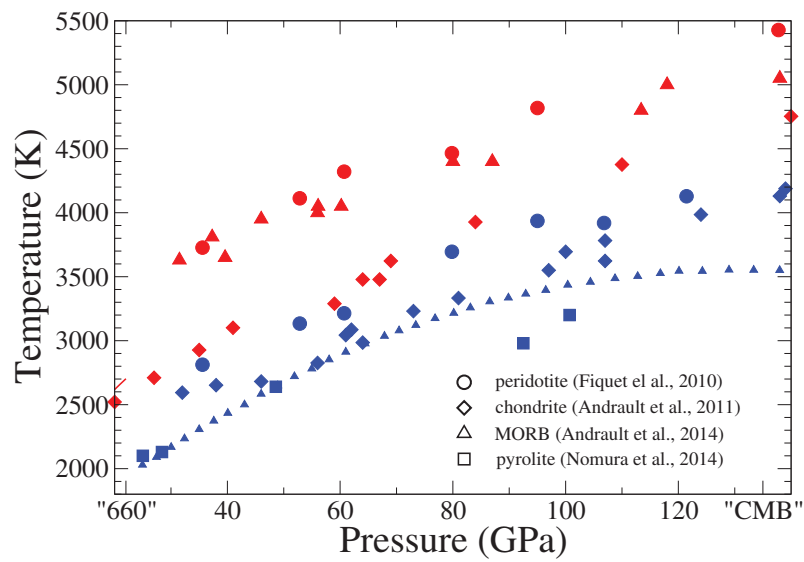


FIGURE 2.7 – Mesures expérimentales des liquidus (rouge) et solidus (bleu) des quatre compositions mantelliques : péridotite, chondrite, basalte et pyrolite.

critère de détection pourrait surestimer la température du solidus.

Dans les travaux d'Andrault et al. (2011), la détection du solidus s'effectue principalement par l'observation de la disparition des phases cristallines du solidus. L'intérieur de la cellule présentant des gradients thermiques conséquents, la présence concomitante des phases caractéristiques du liquidus et du solidus reste néanmoins possible. Ce critère de détection pourrait ainsi être notablement bruité. Leur résultat montre un solidus pour une composition chondritique relativement plus faible que celui de Fiquet et al. (2010) pour une composition péridotitique (inférieur d'environ 300 K). Ceci pourrait être interprété comme un critère de meilleure précision que celui de l'équipe de Fiquet et al. (2010). Dans leurs travaux plus récents, Andrault et al. (2014) remplacent ce critère de détection par (1) l'observation d'une augmentation de l'intensité des pics de diffraction qui est attribuée à une augmentation de la vitesse de croissance des grains ainsi que (2) l'observation du déplacement des points de diffraction témoignant d'une rapide rotation des grains. La mesure du solidus d'une composition basaltique à l'aide de ce critère mène à un solidus comparable à celui déterminé pour la composition chondritique (figure 2.7).

Afin de pouvoir estimer quantitativement la fraction de liquide au solidus, Nomura et al. (2014) effectuent une tomographie aux rayons X complète de l'échantillon trempé (analyse *ex situ*). La résolution spatiale de ces outils tomographiques lui permet de garantir un seuil de détection de la fraction de liquide autour de 3%. Les résultats de cette équipe constituent actuellement les plus basses estimations de solidus pour une composition mantellique. Cependant, le contenu en eau de leur composition pyrolitique (≈ 400 ppm) pourrait affecter de façon non négligeable la température du solidus.

La détection du liquidus reste encore difficile et repose essentiellement sur (1) les discontinuités de l'évolution de la température en fonction de l'énergie apportée par le laser, (2) l'observation des variations des *patterns* de diffraction lorsque la température augmente et (3) la texture de l'échantillon trempé. Andrault et al. (2011) prédisent, pour une composition chondritique, un écart de température assez faible entre solidus et liquidus (environ 200 K à 20 GPa et 700 K à 140 GPa), tandis que cet écart semble beaucoup plus grand pour la composition basaltique (1500 K à 40 GPa et 2500 K à 140 GPa). Fiquet et al. (2010) estiment aussi cet écart relativement grand pour la péridotite (environ 1300 K de 40 à 140 GPa). Ceci conduit à des différences de température de liquidus entre une composition chondritique et une composition péridotitique de l'ordre de 800 K. Cependant, les températures de liquidus des compositions basaltiques et péridotitiques sont très proches.

L'estimation de ces températures fournit une contrainte importante autant sur

la structure actuelle du manteau solide que sur les étapes de sa formation. Si l'on compare les solidus décrits précédemment avec le géotherme actuel, on est à même de prédire la minéralogie du manteau profond. En effet, on observe actuellement à la base du manteau des hétérogénéités de degré 2 des vitesses des ondes sismiques (*Large Low Shear Velocity Provinces, LLSVPs*) associées à des anomalies de plus fortes amplitudes mais occurant sur des échelles spatiales plus restreintes (≈ 100 km) (*Ultra Low Velocity Zones, ULVZs*). Ces hétérogénéités sismiques (ULVZs et LLSVPs) pourraient être expliquées par la fusion partielle du manteau⁷ (figure 2.8). À l'inverse, si l'on compare ces solidus avec un géotherme associé à un océan de magma global (\approx une isentrope), on peut tenter de localiser le début de la cristallisation du manteau terrestre (figure 2.8).

7. Sous réserve de connaître la température à la *CMB* assez précisément.

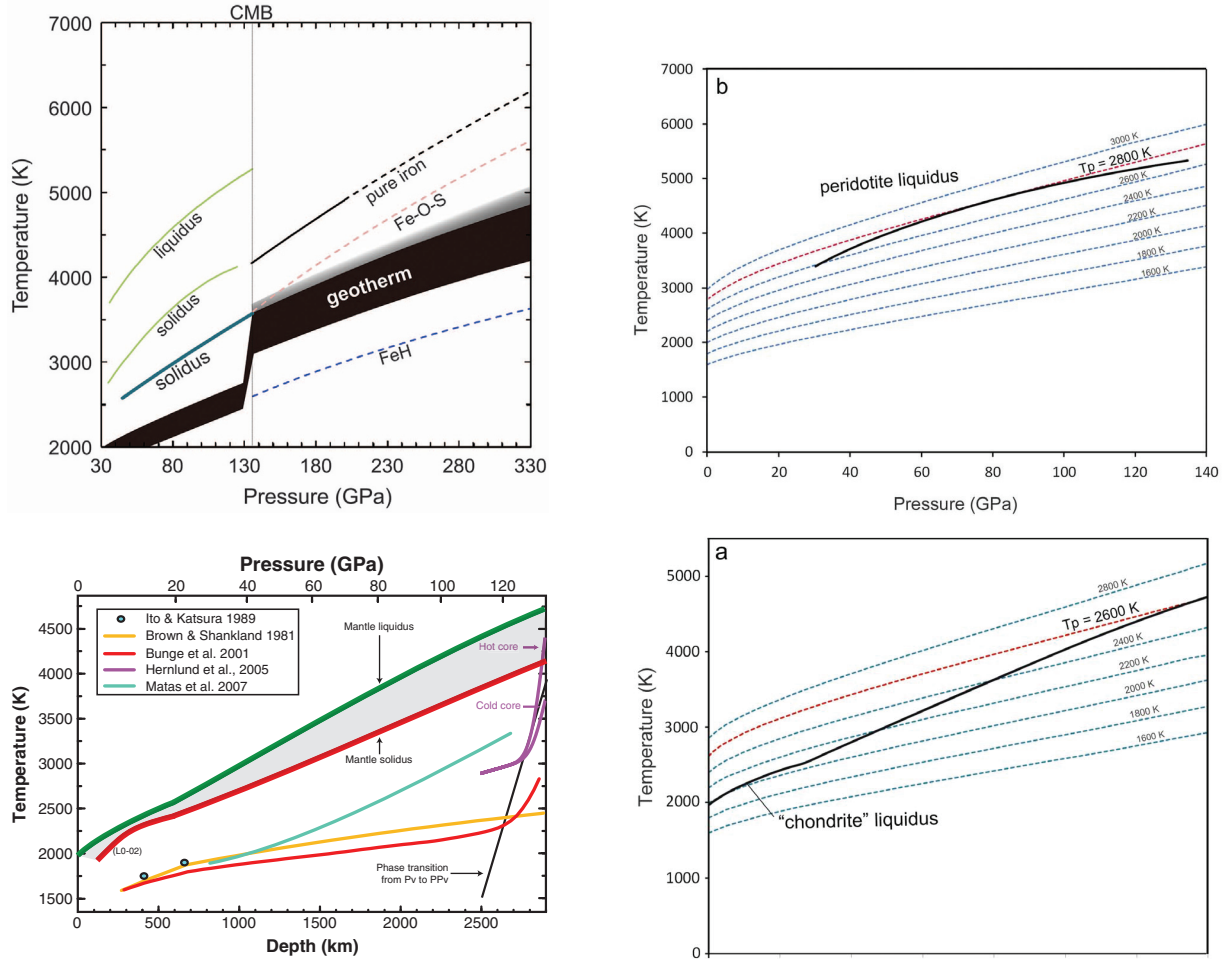


FIGURE 2.8 – (À gauche) La colonne de gauche illustre les contraintes apportées par le solidus d’une composition pyrolitique (en haut, (Nomura et al., 2014)) ou d’une composition chondritique (en bas, (Andrault et al., 2011)) sur l’état thermique de la limite noyau manteau (*core-mantle boundary, CMB*). Étant improbable que le coté silicaté de la CMB soit énormément fondu, la température à la CMB est en quelque sorte majorée par le solidus d’une composition pyrolitique (Nomura et al., 2014). On peut aussi utiliser cet argument dans l’autre sens en invoquant la présence d’un manteau partiellement liquide uniquement dans le cas d’un noyau chaud (Andrault et al., 2011). (À droite) La colonne de droite décrit l’influence de la courbure du liquidus sur la localisation des premiers cristaux dans la cristallisation d’un océan de magma globale (Thomas et al., 2012). Pour une composition péridotitique (en haut), l’intersection de liquidus avec l’isentrope s’effectue au milieu du manteau tandis que pour une composition chondritique (en bas) celle-ci se situe à la CMB.

2.2.3 Les contrastes de densité entre solides et liquides

L'intérêt porté aux contrastes de densité entre roches et magmas est contemporain des premières recherches destinées à la compréhension de la genèse des roches issues de fusions partielles. En effet, même si ce sont les liquidus et solidus qui permettent de déterminer si la roche est à l'état solide ou liquide, c'est la densité du magma par rapport à la roche encaissante qui détermine, au premier ordre⁸, sa capacité à se déplacer vers la surface ou l'intérieur.

Parmi les roches magmatiques, la compréhension de la mise en place de massifs anorthositiques sur Terre (Bowen, 1917; Buddington, 1939) et sur la Lune (Wood et al., 1970) a été un axe important de recherche en pétrologie. La faible densité de ces roches a rapidement été mise en avant pour expliquer leur formation. Dès que les outils techniques ont pu le permettre, il a été primordial d'étudier la validité de cet argument en fonction de la pression. Ainsi Kushiro and Fujii (1977) effectuent les premières mesures de densité de magmas à hautes pressions (<1.5 GPa) par la méthode dite *sink-float*⁹ en presses à piston cylindre. En mesurant des magmas plus denses que les plagioclases (\approx anorthosite), ils apportent de nouveaux arguments pour soutenir la conjecture de (Wood et al., 1970) : la croûte lunaire primordiale s'est mise en place par flottation des premiers cristaux d'anorthosite dans un océan de magma dense.

Concernant les trapps terrestres (\approx basaltes continentaux), Carmichael et al. (1974) estiment étrange qu'ils aient des compositions très proches sur l'ensemble du globe. *"To derive that magma [les trapps] from picritic basalt of deep-seated origin by low pressure fractionation (cf. O'Hara 1965, Table 1) requires that again and again each successive draught of magma must rid itself cleanly, while still largely liquid, of the same fraction of crystalline olivine along some identical course of ascent. This seems highly improbable."* Stolper and Walker (1980) proposent que la croûte continentale agisse comme un filtre compositionnel. Pour faire simple, seuls les magmas assez légers par rapport à la croûte pourraient atteindre la surface. La densité des magmas évoluant au cours des séquences de cristallisation, ils commenceraient leurs ascension uniquement lorsque leurs densités, donc leurs compositions, le permettraient. Afin d'anticiper ces contrastes de densités sans attendre des mesures ex-

8. Si l'on peut considérer le contraste de densité comme un moteur du déplacement, la viscosité des magmas doit être perçue comme le frein.

9. Le principe de la méthode *sink-float* consiste à observer si des billes de densités connues flottent ou plongent dans le magma dont on cherche à déterminer la densité. Notons que cette méthode permet aussi de mesurer sa viscosité.

périmentales, Stolper et al. (1981) extrapole la densité des magmas à hautes pressions en utilisant l'équation d'état de Birch-Murnaghan. Pour cela, il se base sur les mesures à basses pressions des densités des melts (Bottinga and Weill, 1970; Nelson and Carmichael, 1979) et de leurs modules d'incompressibilité (e.g., Murase and Mcbirney (1973); Bockris and Kojonen (1960)). En prédisant une inversion de densité entre solide et liquide à 4 GPa, il fournit une limite en profondeur en dessous de laquelle les roches ignées ne pourraient provenir. Cette nouvelle est d'autant plus séduisante que l'on peut transposer ce concept aux autres planètes dont les roches magmatiques semblent être issues de profondeurs différentes mais de la même pression !

Afin de mieux contraindre ces extrapolations à hautes pressions, Ohtani (1983) propose d'estimer la densité des magmas en s'appuyant sur leurs températures de fusion et les densités des solides de compositions identiques. En effet, en supposant un modèle¹⁰ pour la différence d'entropie entre la phase solide et la phase liquide, la densité du liquide peut être obtenue à l'aide de la pente de Clapeyron pour des espèces à fusion congruente. Le travail d'Ohtani (1983) apparaît d'autant plus novateur qu'il tente d'intégrer les différences de composition entre solide et liquide grâce aux mesures à basses pressions du coefficient de partage du fer dans le système MgO-FeO (Johnson and Muan, 1965). Ohtani (1983) propose que le premier magma issu d'une fusion partielle a des chances d'être plus dense que le solide car il est plus riche en fer. Nous verrons par la suite que le travail accompli dans cette thèse n'est autre qu'une extension des travaux de Ohtani (1983) et Ohtani (1985) à partir de données plus récentes.

Les premières mesures de densité par onde de choc (Rigden et al., 1984) (<24 GPa) permettent de valider l'inversion prédite par Stolper et al. (1981) entre la densité d'un liquide basaltique et le solide encaissant. Dans les années qui suivent, les progrès concernant l'évaluation de la densité de magmas se résument essentiellement à mesurer ces densités à plus hautes pressions soit par la méthode *sink-float* en presse à piston cylindre (komatiites <6 GPa (Agee and Walker, 1988), chondrite < 10 GPa (Agee, 1993), peridotite < 22 GPa (Suzuki et al., 1995)) ou par onde de choc (komatiites < 36 GPa (Miller et al., 1991)). Ces mesures sont ensuite extrapolées au manteau profond à l'aide d'équations d'état de type Birch-Murnaghan ou Kraut-Kennedy (Agee, 1998)(Figure 2.9).

Ces extrapolations à hautes pressions s'avèrent souvent très peu fiables. Celles-ci reposent essentiellement sur le module d'incompressibilité dont l'évolution avec la

10. La différence d'entropie peut soit être considérée comme constante (la densité obtenue devra être considérée comme une limite inférieure) soit être calculée à partir de la capacité calorifique, de l'expansion thermique et de l'incompressibilité. Ohtani (1983) explore ces deux aspects.

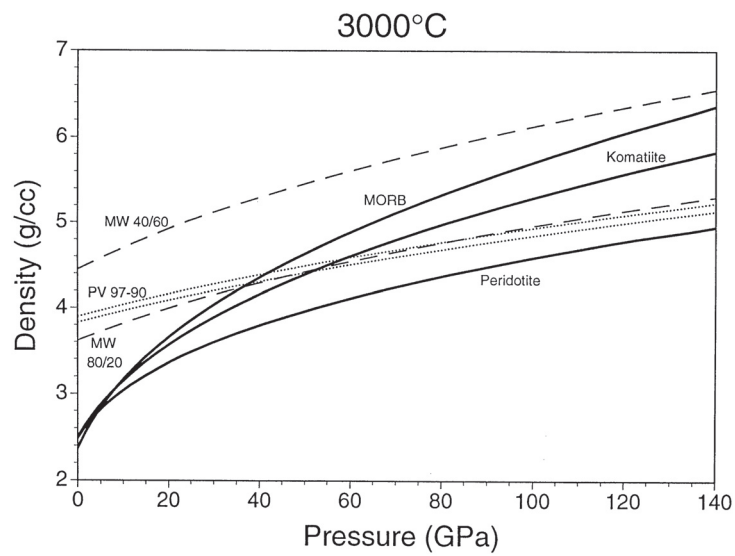


FIGURE 2.9 – Tentatives d'extrapolations des densités de magmas de composition péridotitique, komatiitique et basaltique (MORB) à partir de données de basse pression (<30 GPa) (Agee, 1998). Des résultats similaires ont été obtenus auparavant par Ohtani (1983); Miller et al. (1991). Extrait de Agee (1998).

pression est difficilement prédictible. En effet, son comportement est une fonction de la structure moléculaire du liquide (coordinnence, polyèdre de coordination...) dont on a, à priori¹¹, peu d'informations avant de l'avoir observée. Ainsi, il faut rester très prudent vis-à-vis de ces extrapolations avant les validations expérimentales.

L'étude combinée de courbes de fusion et de densité utilisant les mesures de chocs (Akins et al., 2004) et la dynamique moléculaire *ab-initio* (Stixrude and Karki, 2005; Karki et al., 2006) montrent que les liquides de composition identique (MgO et MgSiO₃) restent moins denses que les solides jusqu'à la limite noyau-manteau. D'un point de vue thermodynamique, ceci est directement lié au fait que leur pente de Clapeyron reste positive (Figure 2.10).

Il s'agit désormais d'étendre notre compréhension de la densité des liquides à des systèmes compositionnels plus complexes dont les équilibres de phases peuvent affecter considérablement ces contrastes de densité. En effet, il est aussi important de connaître la densité, et donc la composition des phases solides en équilibre avec les liquides. Lorsque les compositions se complexifient, les expériences de chocs et la dynamique moléculaire semblent actuellement montrer leurs limites. L'interprétation des chemins Hugoniots dans les expériences de chocs impliquant de nombreuses phases semble aussi délicate que la gestion simultanée des interactions électroniques d'atomes à comportements significativement différents. Ainsi les expériences en cellule à enclumes à diamant apparaissent à nouveau comme une alternative intéressante.

Autrefois obtenue par la méthode *sink-float*, la mesure de la densité en cellule à enclumes à diamant s'effectue aujourd'hui par diffraction. L'idée consiste à déterminer la fonction de distribution radiale des atomes $g(r)$ (figure 2.11). Cette fonction peut-être assimilée à la probabilité de présence d'un atome situé à la distance r de l'atome choisi pour référence. Cette fonction de distribution $g(r)$ est calculée¹² à partir du facteur de structure $S(q)$ qui caractérise la diffraction par l'échantillon d'un faisceau d'ondes électromagnétiques (en l'occurrence des rayons X, *X-Ray scattering*) ou de neutrons. La densité du matériau est ensuite déduite de $g(r)$ en minimisant le signal en dessous de la distance minimale interatomique r_{min} (Kaplow et al., 1965) qui n'est rien d'autre que du bruit. Ce bruit nécessite cependant d'être "parfait" (sans contamination due aux imprécisions de l'appareillage) afin de ne pas fausser le calcul de la densité. D'autre part, il semble pour l'instant difficile de maintenir dans l'enceinte de

11. Beaucoup d'études ont donc cherché à déterminer ces structures avant l'utilisation de la dynamique moléculaire *ab-initio*. On pourrait citer les modèles de type *hard-sphere* qui modélisent les molécules avec des complexes interconnectés de sphères rigides et impénétrables représentant les atomes.

12. Une simple transformée de fourrier relie fonction de distribution radiale, $g(r)$, et facteur de structure $S(q)$

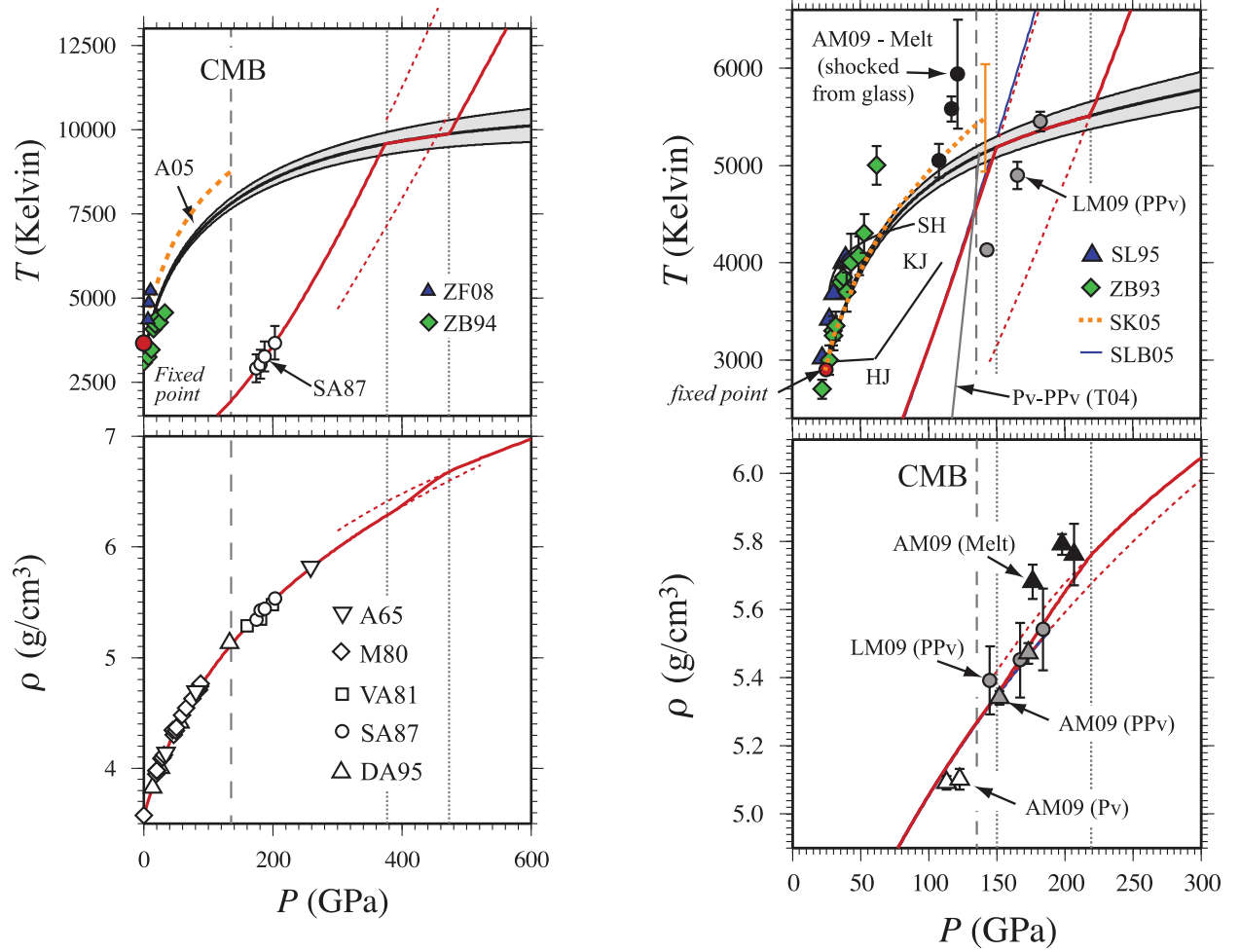


FIGURE 2.10 – Étude comparée de MgO (à gauche) et MgSiO₃ (à droite) par dynamique moléculaire ab-initio et compression dynamique par onde de choc. Les courbes de fusion (en noir en haut) respectent la densité des liquides et des solides (en bas) honorant ainsi la pente de Clapeyron. Attention, les densités représentées sont celles qui correspondent au chemin pression-densité de l'Huguoniot (en rouge en haut). L'augmentation de la densité du melt par rapport au solide le long de l'Huguoniot ne doit pas être confondue avec une inversion de densité du liquide et du solide sur la courbe de fusion. Les figurés décrivent les densités obtenus précédemment par expérience de choc (voir références dans (De Koker and Stixrude, 2009)). Extrait de De Koker and Stixrude (2009).

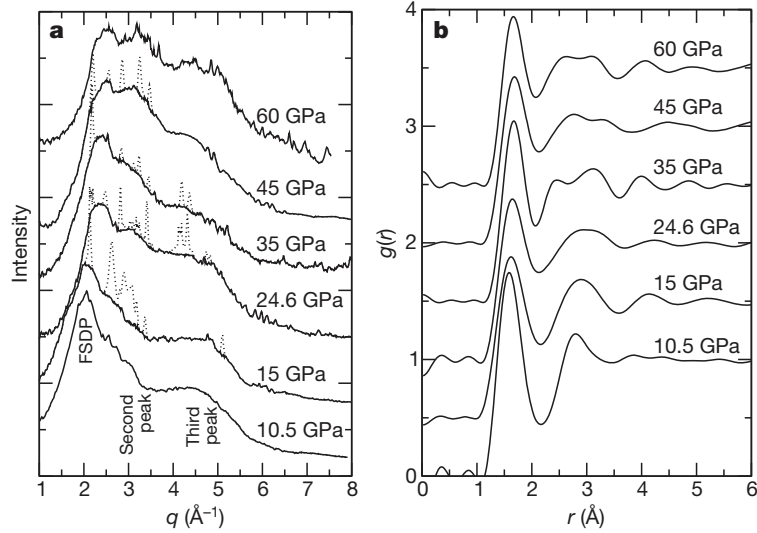


FIGURE 2.11 – Facteur de structure (gauche) associé à sa fonction de distribution radiale (droite) d'un basalte liquide. Extrait de Sanloup et al. (2013).

l'expérience un liquide à très haute pression (Fiquet.G, communication personnelle). Aujourd'hui, l'analyse *in-situ* de composition mantellique se limite à 60 GPa pour les liquides (Sanloup et al., 2013) et 100 GPa pour les verres (Sato and Funamori, 2008).

Sanloup et al. (2013) attestent encore une fois de l'inversion de densité entre les basaltes et le manteau actuel à 10 GPa (7 GPa pour Rigden et al. (1984)). Cependant, la transition de phase ringwoodite-perovskite augmentant significativement la densité du solide, le liquide redevient plus léger que le solide à partir 22 GPa (≈ 660 km) jusqu'à dépasser à nouveau la densité de la bridgemantie à environ 35 GPa (voir figure 2.12). Cette simple singularité peut avoir de grandes conséquences car elle est à la base du concept de piège à magma ayant permis d'isoler des éléments réfractaires très tôt dans l'histoire du manteau solide (Lee et al., 2010). Sans réentraînement par la convection mantellique globale, aucun magma ne pourrait s'échapper de cette fenêtre comprise entre 10 et 35 GPa. Agee (1998) avait effectivement pressenti que l'issue de la course à la compression entre solide et liquide pouvait réserver des surprises. "[...] phase equilibria severely limit the number of possible density inversions that can exist. For instance, silicate crystals often undergo transitions to denser, closer-packed phases at high pressure. In contrast, silicate liquid density is thought to increase only monotonically, without density discontinuities. Hence, crystal-liquid compression

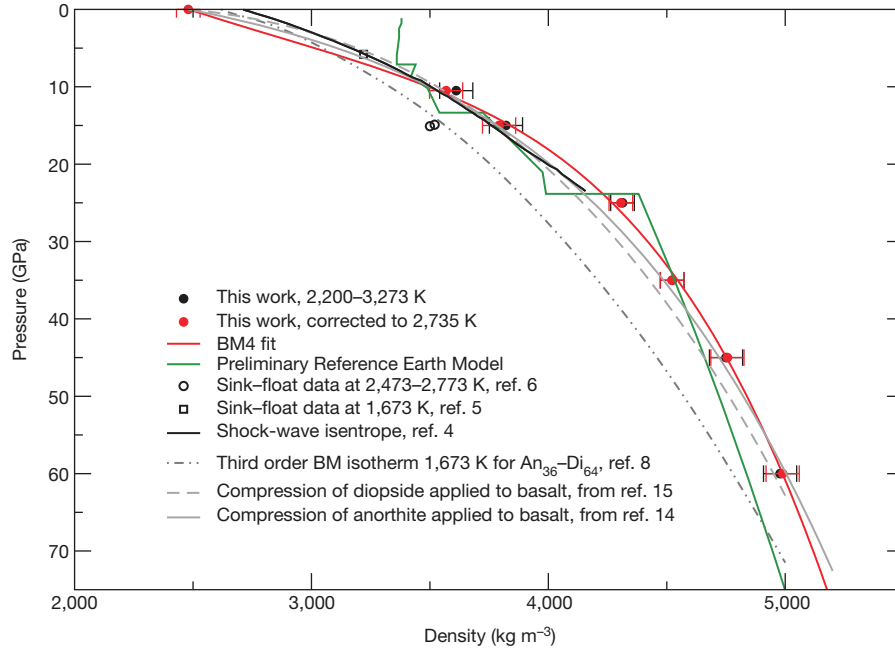


FIGURE 2.12 – Contraste de densité entre le manteau solide actuel (courbe verte) et un liquide d'une composition basaltique (courbe rouge). Entre 15 et 25 GPa, le magma est plus dense que le manteau tandis qu'entre 25 et 35 il redevient moins dense. Cette fenêtre comprise entre 15 et 35 GPa pourrait ainsi constituer un piège à magma basaltique puisque celui-ci ne pourrait franchir les barrières gravitationnelles à 15 et 35 GPa. Extrait de [Sanloup et al, 2012].

curve convergence is often interrupted by phase transitions and density inversions are thus avoided" (Agee, 1998).

Cet aspect peut aussi être abordé dans la dimension compositionnelle. À pression constante, la composition du liquide détermine la phase solide au liquidus qui peut être plus ou moins dense par rapport au liquide. La détermination de diagrammes de phases peut ainsi être nécessaire à l'évaluation rigoureuse de ces contrastes de densité. Aux conditions de pression du manteau profond, on peut citer les travaux de Liebske and Frost (2012) et DeKoker et al. (2013) qui ont étudié les diagrammes binaires entre MgO et SiO_2 . Pour des raisons techniques, les études de liquides contenant une quantité importante de fer sont relativement récentes (expérience de choc, Thomas et al. (2012))(FPMD, Ramo and Stixrude (2014)). Les phases calciques et alumineuses (anorthite-diopside) ont été étudiées par Asimow and Ahrens (2010)(expérience choc),

De Koker (2010)(FPMD), Sun et al. (2011)(FPMD).

Ces résultats ont permis d'évaluer d'une manière quantitative, l'influence de la différence du contenu en fer entre solide et liquide sur leur contraste de densité. En attendant les mesures de coefficients de partition du fer entre solide et liquide, Funamori and Sato (2010) et Thomas et al. (2012) proposent des diagrammes de phase de flottabilité des liquides dans l'espace Fe-Si (figure 2.13). Pour diverses compositions de liquides mantelliques (basalte, péridotite, chondrite), ces deux études concluent que le magma est plus léger que le manteau actuel à la limite noyau-manteau. Celles-ci pourraient ainsi fournir une contrainte, basée uniquement sur la stabilité gravitationnelle, sur la teneur en fer des *Ultra Low Velocity Zones*. Cependant sans données sur les coefficients de partition du fer entre solide et liquide, cette étude n'est pas applicable à la cristallisation d'un océan de magma primitif dont les premiers solides n'avaient pas la composition du manteau actuel : comme l'avait mentionné Ohtani (1983), ils devaient être sûrement moins riches en fer.

Ainsi, en plus des mesures de liquidus et de densités à hautes pressions, il apparaît désormais essentiel de déterminer les coefficients de partition qui expriment les différences de composition, donc de densité, entre solides et liquides.

2.2.4 Fractionnement chimique entre solides et liquides

L'étude du fractionnement chimique entre solides et liquides s'inscrit dans la suite logique de la détermination des températures de fusion et des contrastes de densités solide/liquide. En effet, une fois que l'on a localisé dans l'espace $P - T$ la génération de magmas (liquidus et solidus) et estimé leur flottabilité, le fractionnement chimique permet d'évaluer à quel point la cristallisation crée des hétérogénéités chimiques dans le manteau terrestre. D'autre part, ce fractionnement influençant aussi les contrastes de densités (voir 2.2.3), il pourrait affecter notablement le transport de ces hétérogénéités.

Dans la littérature, on trouve essentiellement deux manières de définir le fractionnement chimique : le coefficient de partage de Nerst D et le coefficient d'échange, K . Le coefficient de partage de l'espèce i entre la phase A et la phase B noté D_i^{A-B} , est défini comme étant le rapport des concentrations de l'élément i dans chaque phase,

$$D_i^{A-B} = \frac{C_i^A}{C_i^B} \quad (2.2)$$

où C_i^A et C_i^B désignent les concentrations de l'espèce i dans les phases A et B respectivement. Le coefficient d'échange K est une version normalisée du coefficient de

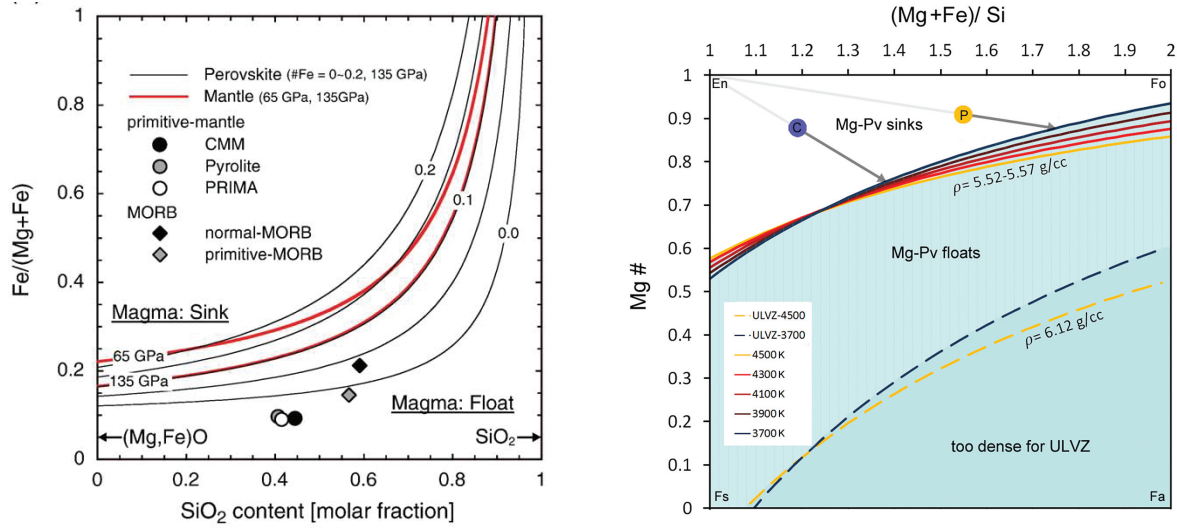


FIGURE 2.13 – Diagramme de flottabilité des magmas en fonction de la teneur en fer et en silice. (À gauche, Funamori and Sato (2010)) La densité du liquide est comparée à une composition de solide contenant différentes teneurs en fer (0%, 10%, 20%). (À droite, Thomas et al. (2012)), la densité du liquide est comparée à celle d'une pervoskite aux conditions de température et de pression de la limite noyau-manteau. Ce type de diagramme peut-être utilisé pour estimer la densité des *Ultra Low Velocity Zones* (ULVZ) mais n'est pas forcément pertinent dans le cadre de la cristallisation d'un océan de magma. En effet, la composition du solide, n'est pas celle d'une péridotite ou d'une chondrite, mais évolue au cours de la cristallisation d'un solide très réfractaire vers un solide beaucoup plus fusible.

Nerst dans laquelle la concentration de l'élément dont on cherche à évaluer le fractionnement, i , est normalisée par celle d'une autre espèce, j ,

$$K_{i-j}^{A-B} = \frac{\frac{C_i^A}{C_j^A}}{\frac{C_i^B}{C_j^B}} \quad (2.3)$$

Contrairement au coefficient de partage de Nerst D , le coefficient d'échange K est une quantité issue de la thermodynamique. Celle-ci peut-être obtenue en écrivant la réaction d'échange des cations i et j entre les phases A et B ,



L'équilibre des potentiels thermodynamiques stipule en effet que,

$$\Delta\mu_0^B - \Delta\mu_0^A = RT \log K_{ij}^{A-B} \quad (2.5)$$

avec $\Delta\mu_0^X = \mu_{0,i}^X - \mu_{0,j}^X$, $\mu_{0,k}^X$ désignant le potentiel chimique standard de référence (voir partie 2.3.6) de l'espèce k dans la phase X ¹³. On s'attend donc à ce que le coefficient K soit simplement une fonction de la température. Ce n'est pas le cas de D . Il est important de noter que le coefficient de Nerst peut être largement biaisé par des effets compositionnels. Plaçons nous dans le cas où l'on souhaiterait évaluer l'enrichissement en fer de la phase ferropériclase ($\text{Mg}_Z\text{Fe}_{1-Z}\text{O}$) en équilibre avec un liquide contenant MgO , FeO et SiO_2 . Le coefficient D sera impacté par le contenu en SiO_2 du liquide alors que la phase solide ferropériclase ne peut intégrer des atomes de silicium. Dans ce cas, le coefficient d'échange K_{Fe-Mg} (qui normalise les concentrations du fer avec celles du magnésium), peut s'avérer plus pertinent pour évaluer la capacité du liquide à être plus ou moins enrichie en fer par rapport à la phase solide ferropériclase.

Si l'on souhaite s'intéresser aux mécanismes responsables du fractionnement chimique (i.e de l'échange inter-cationique), il faut se diriger vers la chimie des sites d'occupation des cations. Un site d'occupation moléculaire peut avoir différentes tailles (de l'ordre de l'angström), être associé à différentes valences ($1+$, $2+$, $3+$...) et situé au centre de différents types de polyèdres de coordination¹⁴ (Figure 2.5). Si l'on considère uniquement l'aspect mécanique, plus la taille de l'atome est proche de celle du site moléculaire qu'il veut occuper, plus l'affinité de cet atome avec la structure moléculaire sera grande. Il s'avère que cette simple règle permet d'expliquer le comportement

13. Dans ce cas, on considère que les activités chimiques sont équivalentes aux concentrations

14. Le polyèdre de coordination caractérise l'agencement des voisins atomiques directs du site moléculaire. Celui-ci est défini par son nombre de voisins (la coordinence) ainsi que par la géométrie de ses liaisons (tétraédrale, pyramidale, bi-pyramidale..).

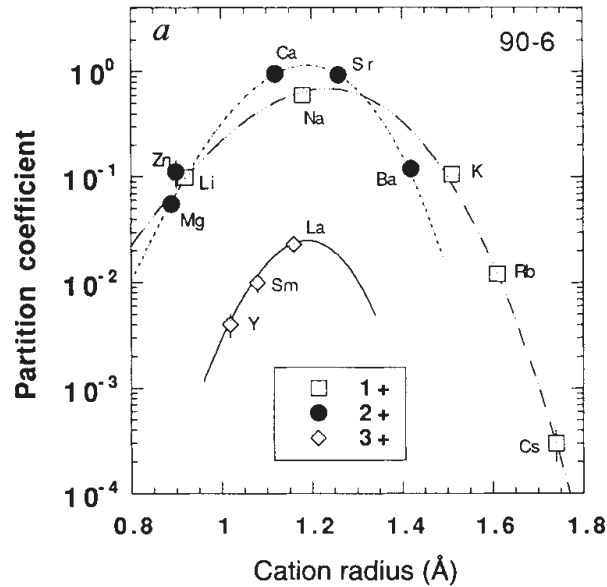


FIGURE 2.14 – Valeurs de coefficients de partage en fonction du rayon atomique et de la valence. Les paraboles sont centrées sur la taille du site d'occupation d'environ 1.2 angström. Extrait de Blundy and Wood (1994).

d'un grand nombre de cations de même nombre d'oxydations (Figure 2.14). Si l'on trace, pour un site d'occupation donné, les coefficients de partition en fonction des rayons des cations de même valence, on obtient une parabole dont le maximum est situé au niveau de la taille du site en question (Onuma et al., 1968; Jensen, 1973). Cette approximation atteint cependant rapidement ses limites lorsque la structure moléculaire possède plusieurs sites d'occupation ou que les cations ont des comportements relativement "exotiques" (ex : polarisation de la couche d) (Blundy and Wood, 1994). Lorsque cela est possible, on préférera ainsi mesurer ces coefficients de partition expérimentalement en quantifiant les différences de compositions chimiques entre les phases.

Durant les trente dernières années, l'estimation de ces coefficients de partage pour les éléments majeurs et les éléments traces a eu pour objectif principal d'étudier l'hypothèse selon laquelle la composition du manteau actuel observé (\approx pyrolite) est issue de la cristallisation fractionnée d'un manteau primitif de composition chondritique (voir chapitre 1). Ohtani et al. (1986) observe qu'un liquide de composition chondritique adopte une composition presque mantellique en éléments majeurs lorsqu'il est

à l'équilibre avec la phase solide au liquidus à 20 GPa : la majorite. En mesurant les coefficients de partition entre majorite et liquide, Kato et al. (1987) estiment que le degré de cristallisation du manteau primitif doit cependant rester limité ($< 10\%$). En effet, l'aluminium apparaissant particulièrement incompatible, un degré de cristallisation avancé éloignerait rapidement le liquide résiduel (i.e le futur manteau solide) des ratios pyrolitiques Ca/Al et Al/Ti. Cependant, un degré de cristallisation avancé semble nécessaire pour obtenir un ratio pyrolitique Mg/Si.

Lorsque la pression augmente (> 25 GPa), la phase solide au liquidus peut éventuellement changer. Il s'agit donc de déterminer ces coefficients de partage entre les phases de hautes pressions et le liquide. Pour une composition mantellique, Ito and Takahashi (1987) et Kato et al. (1988) ont observé la phase pérovskite au liquidus tandis que Agee (1990) a observé la phase ferropériclase. Les travaux de Ito and Takahashi (1987) et Kato et al. (1988), légèrement en désaccord sur ces valeurs de fractionnement, les conduisent à deux conclusions différentes : soit la perovskite fractionne moins que la majorite et peut donc constituer un réservoir complémentaire à la pyrolite (Ito and Takahashi, 1987), soit elle fractionne autant, voire plus, que la majorite excluant ainsi cette hypothèse (Kato et al., 1988). Agee (1990) propose un scénario original dans lequel la phase solide ferropériclase intègre tellement de fer par rapport au liquide qu'elle pourrait participer à la formation du noyau au sein d'un manteau primitif chondritique très riche en fer (chondrite carbonnée de type Allende).

L'ensemble de ces travaux constitue ainsi les premières mesures des coefficients de partage des éléments majeurs à hautes pressions dont les résultats ont été compilés par Trønnes et al. (1992) (voir figure 2.15). Même si l'étude intégrée du partitionnement de l'ensemble des éléments (majeurs+mineurs+traces) est inévitable pour discuter de l'évolution de la composition mantellique globale (voir chapitre 1), notre intérêt porte ici essentiellement sur le fractionnement du fer qui pourrait conditionner la flottabilité des magmas. Ces premières mesures semblent indiquer que le fer est relativement incompatible ($K_{Fe-Mg} \approx 0.3$), tant par rapport aux phases de basses pressions (olivine, spinelle, opx et cpx) qu'à celles de hautes pressions (majorite et pérovskite).

Plusieurs facteurs peuvent cependant affecter le fractionnement du fer à plus hautes pressions (> 25 GPa). Afin d'anticiper ces problématiques, il peut être intéressant de comparer le comportement de ce partitionnement chimique entre liquide et solide avec le partitionnement entre phases solides. Pour des raisons expérimentales, ce dernier est mieux documenté que les mesures de composition d'équilibre entre solide et liquide. Kato et al. (1988) utilisaient déjà les coefficients de partage solide-solide pour estimer des partitionnements solide-liquide. On peut en effet écrire

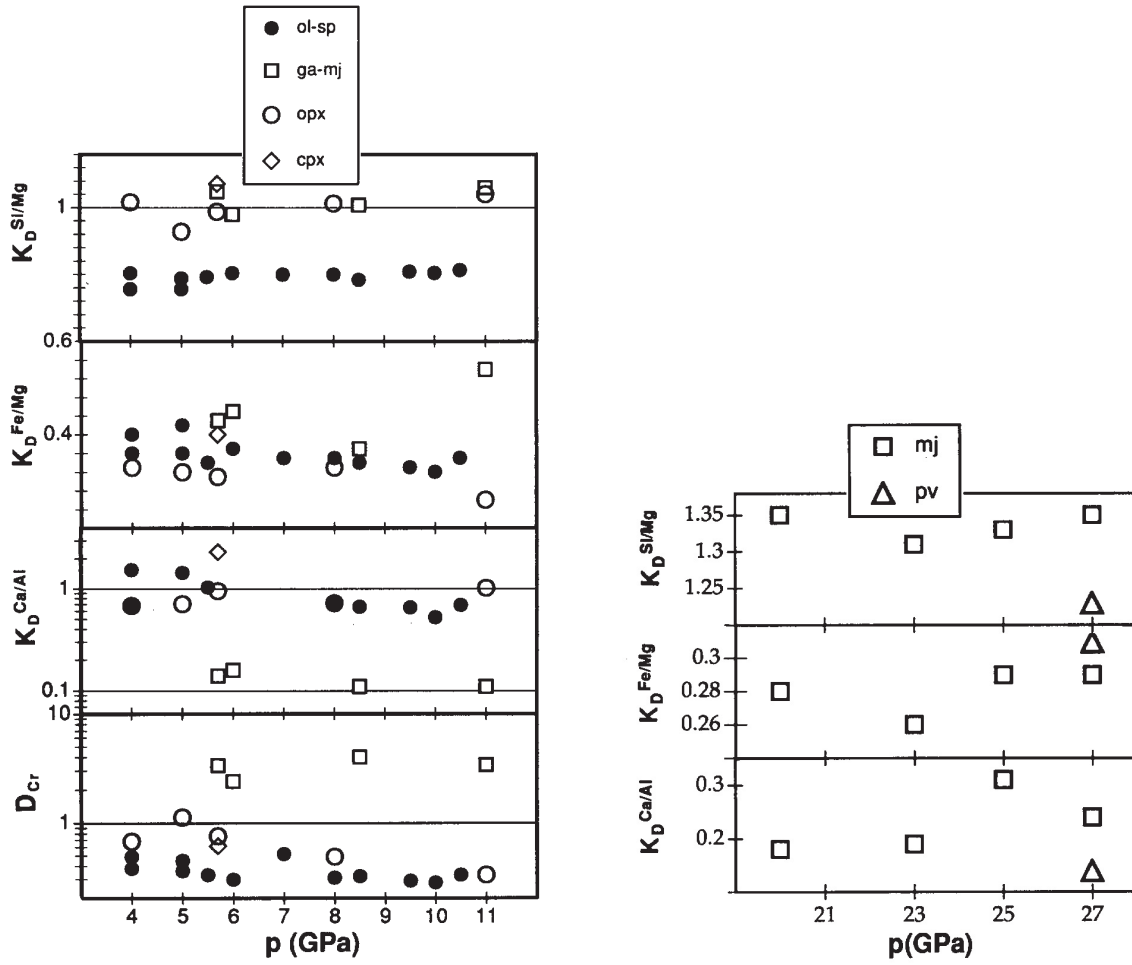


FIGURE 2.15 – Coefficient d'échange K entre liquide et solide à hautes pressions. Extrait de Trønnes et al. (1992).

des relations transitives¹⁵ du type ,

$$D_i^{A-C} = D_i^{A-B} / D_i^{B-C} \quad (2.6)$$

où les lettres A, B et C désignent des phases quelconques (solide ou liquide).

Concernant les phases perovskite et ferropériclase, on observe que la présence d'aluminium pourrait stabiliser l'état ferrique du fer (Fe^{3+}) (McCammon, 1997). Ceci pourrait diminuer le fractionnement du fer entre ces deux phases (Wood and Rubie, 1996). Le changement d'état de spin du fer pourrait aussi augmenter significativement ce fractionnement (Badro et al., 2003; Auzende et al., 2008) impliquant une phase perovskite presque vide de son fer à haute pression par rapport au ferropériclase.

Ces problématiques sont actuellement en cours de discussion pour le partitionnement du fer entre solide et liquide (Figure 2.16). L'ensemble des études décrites ci-dessous a été effectué en cellule à enclumes de diamant. La composition chimique des phases est mesurée par micro-sonde électronique sur les échantillons trempés. De 20 à 150 GPa, Nomura et al. (2011) observent un coefficient d'échange relativement faible entre pérovskite et liquide, K_{Fe-Mg}^{Pv-Liq} présentant une discontinuité à 80 GPa (0.3 à 0.1). Celle-ci est interprétée comme un effet du changement d'état de spin du fer qui semble aussi avoir été invoqué pour expliquer une discontinuité dans le coefficient de partage entre pérovskite et ferropériclase (Auzende et al., 2008). Contrairement à Nomura et al. (2011) qui ont effectué leurs mesures sur une composition globale d'olivine sans aluminium, $(\text{Mg}_{0.89}\text{Fe}_{0.11})_2\text{SiO}_4$, Andrault et al. (2012) mesurent le coefficient de partage entre solide et liquide, $D_{Fe}^{Sol-Liq}$, dans un système chimique chondritique. Le fractionnement plus faible ($D_{Fe}^{Sol-Liq} \approx 0.5$) qu'ils mesurent a donc été interprété comme l'effet de la présence d'aluminium. D'autre part, cette étude n'a pas révélé de discontinuité significative pouvant indiquer un changement d'état de spin du fer. Ces résultats sont particulièrement intrigants car Tateno et al. (2014) obtiennent les mêmes résultats que Nomura et al. (2011) dans un système pyrolitique contenant aussi de l'aluminium.

15. Même si ce type de relation apparaît esthétique mathématiquement, je ne perçois pas ce qui permet d'affirmer que la relation entre deux constituants reste identique lorsque l'on en ajoute un troisième. Ce type de relation est rigoureusement valable uniquement pour une expérience donnée (i.e. lorsque que le nombre d'espèces chimiques en présence ne change pas.)

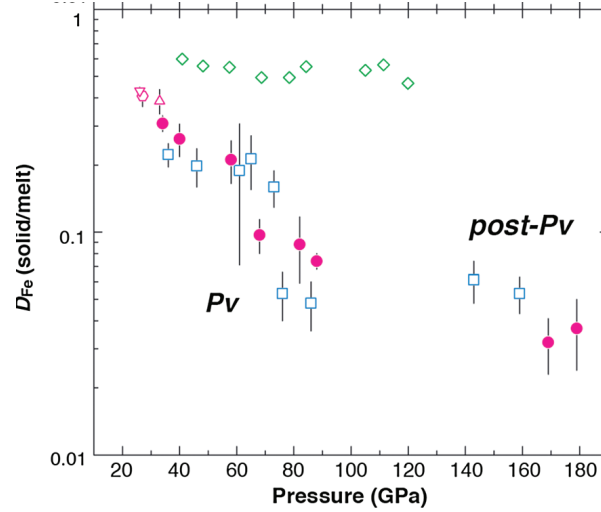


FIGURE 2.16 – Dernières mesures de coefficients de partage entre solide et liquide à hautes pressions (< 150 GPa). Les figurés roses, bleus et verts désignent respectivement les travaux de Tateno et al. (2014), Nomura et al. (2011) et Andrault et al. (2012). Extrait de Tateno et al. (2014).

Ainsi, même si l'ampleur du fractionnement du fer entre solide et liquide reste à préciser, l'ensemble de ces travaux montre, depuis la fin des années 80, un enrichissement du liquide en fer par rapport au solide ($K_{Fe-Mg} \approx 0.3$).

2.2.5 "In a nutshell"...

Nous résumons ici l'état de l'art concernant l'étude de la cristallisation de matériaux mantelliques en quatre points :

- À hautes pressions (> 30 GPa), le solidus d'une composition mantellique (péridotitique ou chondritique) demeure incertain. Ainsi, on ne peut déterminer si le manteau est fondu à la limite noyau-manteau (*core-mantle boundary, CMB*) d'autant plus que la température à la *CMB* reste, elle aussi, incertaine.
- À hautes pressions (> 30 GPa), le liquidus d'une composition mantellique (péridotitique ou chondritique) demeure incertain. On ne peut donc prédire ni la profondeur, ni la composition des premiers solides lors de la cristallisation d'un océan de magma primitif.
- Les études s'accordent à dire que la densité des liquides des phases pures (MgO , $MgSiO_3$, Mg_2SiO_4 ...) restent inférieures à celles de leurs solides de composition

identique. Cependant, ce contraste de densité reste incertain entre un solide et un liquide à l'équilibre chimique (i.e., au cours de la cristallisation).

- Le contraste de densité entre solide et liquide à l'équilibre dépend des différences de composition en fer entre ces deux phases. Ces différences de composition peuvent être quantifiées par les coefficients de partage dont les mesures à hautes pressions semblent indiquer un enrichissement en fer du liquide.

De la même manière que la pente de Clayperon relie, pour un équilibre univariant, les températures de fusion et les différences de densité, nous proposons dans ce chapitre de développer un modèle thermodynamique qui unifie liquidus, solidus, contraste de densité et coefficients de partition pour l'appliquer à la cristallisation d'un océan de magma primitif.

2.3 Thermodynamique dans le système MgO-FeO-SiO₂

L'idée centrale de ce chapitre est de proposer un modèle permettant d'expliquer d'une manière auto-cohérente les résultats d'expériences concernant les températures de liquidus/solidus du manteau terrestre, le fractionnement solide/liquide du fer ainsi que la densité des magmas à hautes pressions. Nous présenterons ainsi brièvement l'intérêt et la force de l'auto-cohérence en thermodynamique ainsi que l'importance des équations d'état, ingrédients inévitables dans ce type de modèle. Nous appliquerons ensuite ce formalisme théorique dans le cadre de la cristallisation du manteau terrestre.

2.3.1 L'approche auto-cohérente ("self-consistent") en thermodynamique

Grâce à l'auto-cohérence (*self-consistency*), il est possible de comparer quantitativement différents types d'observables thermodynamiques (e.g., température de fusion vs. densité). En effet, l'énergie interne, E , ou n'importe quel autre potentiel thermodynamique (énergie de Gibbs, G , énergie d'Helmutz, F ...) comporte l'ensemble des informations nécessaires à la description d'un système thermodynamique (Callen, 1960). Les paramètres (densité, ρ , capacité calorifique C_P ou C_V ...) qui gouvernent les processus physiques que l'on souhaite étudier, sont définis par construction, comme étant les dérivées des ces potentiels thermodynamiques (figure 2.17).

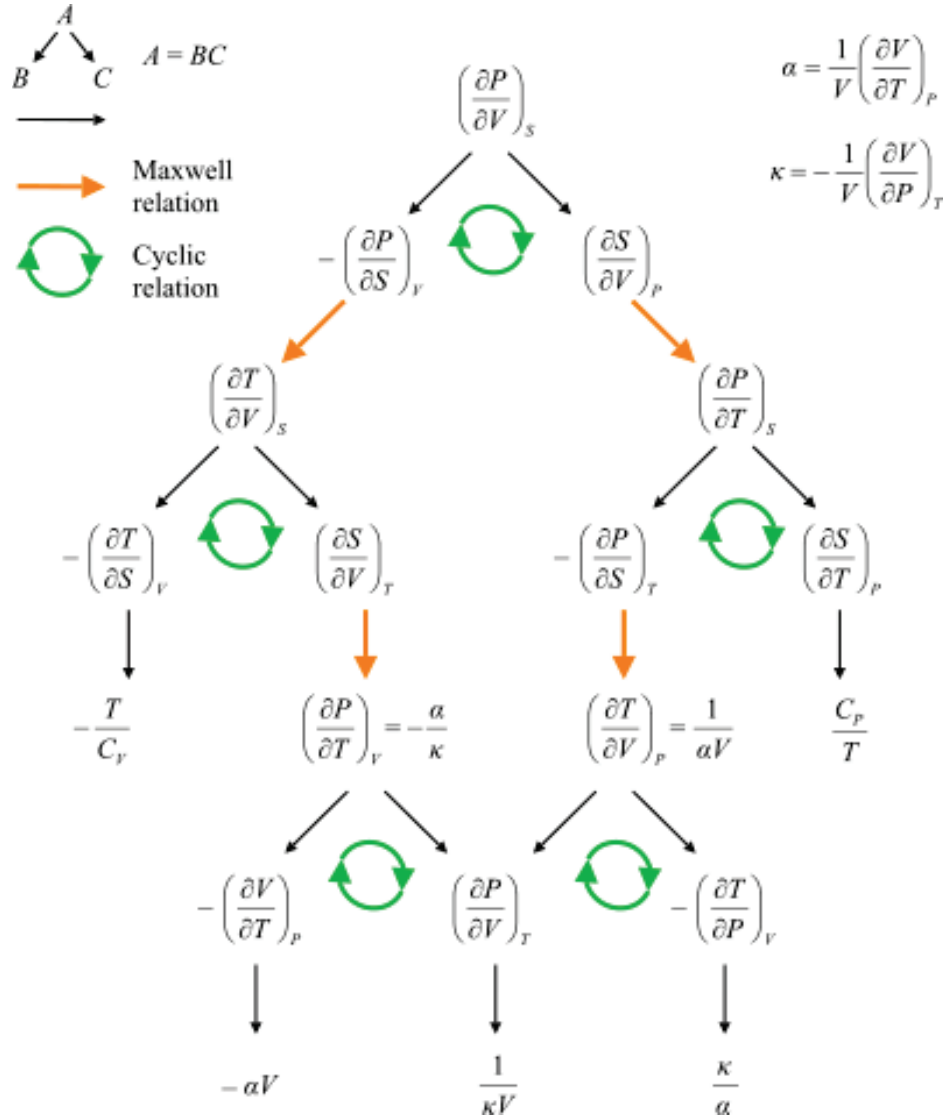


FIGURE 2.17 – Illustration des relations de maxwell. [https : en.wikipedia.org/wiki/Maxwellrelations](https://en.wikipedia.org/wiki/Maxwellrelations). Voir aussi (Poirier, 2000).

La mesure directe de ces potentiels thermodynamiques reste extrêmement difficile et ne semble pas absolument nécessaire étant donné que notre intérêt porte souvent uniquement sur leurs dérivées. De nos jours, seules les simulations de dynamique moléculaire parviennent à approcher ces quantités. Néanmoins, on peut utiliser une caractéristique importante de ces potentiels thermodynamiques : ce sont des fonctions

d'état. L'auto-cohérence en thermodynamique repose uniquement sur cette caractéristique.

Le premier principe de la thermodynamique définit la fonction d'état E ,¹⁶

$$dE = Q + W = TdS - PdV \quad (2.7)$$

À partir de l'énergie interne dont les variables de description sont l'entropie, S , et le volume V , on peut construire un nouveau potentiel thermodynamique G dont les variables de description sont bien plus adaptées aux sciences de la Terre : la pression P et la température T ,

$$G = E - TS + PV \quad (2.8)$$

dont la différentielle est,

$$dG = VdP - SdT \quad (2.9)$$

G est une fonction d'état donc l'ordre de dérivation n'importe pas. Ainsi,

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \quad (2.10)$$

Ce qui implique que,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \quad (2.11)$$

La relation (2.11) fait partie des quatre relations de Maxwell portant sur les dérivées croisées des quatre potentiels thermodynamiques usuels (E , G , H et F). Ces relations constituent la base de l'auto-cohérence en thermodynamique. Plaçons-nous dans le cadre d'une expérience où l'on serait à même de mesurer le volume et l'entropie d'un système donné. D'après (2.11), si l'on a mesuré l'expansivité thermique α définie comme :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.12)$$

on est capable de prédire l'évolution de l'entropie en fonction de la pression. Ainsi, on a montré que l'auto-cohérence permet de confronter deux observables différents (dans notre exemple, le volume et l'entropie) indépendamment de la manière dont ils ont été mesurés.

Une fois l'expansivité thermique α et la capacité calorifique C_P (ou C_V) définies, il s'agit de déterminer le dernier ingrédient qui permettra de définir totalement la

16. On doit cependant définir préalablement la température et l'entropie.

fonction d'état : l'équation d'état. Étudions les fonctions d'état d'entropie S et de volume V qui sont liées par la condition de Maxwell sur la différentielle totale de l'énergie de Gibbs ($dG = VdP - SdT$), on a :

$$S(P, T) = S_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_P}{T} dT - \int_{P_0}^P \alpha V(P, T_0) dP \quad (2.13)$$

avec,

$$V = V_0 + \int_{T_0}^T \alpha V(P_0, T) dT + \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad (2.14)$$

On observe chez (2.13) et (2.14) que la complète détermination de l'entropie, du volume et par intégration, de l'énergie de Gibbs, repose encore sur une inconnue : la variation de volume à température constante $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$. Cette quantité, nommée équation d'état (*Equation of state, EoS*) est la dernière à déterminer pour décrire totalement la variation d'énergie d'un système en fonction de la température et de la pression.

2.3.2 Remarques sur les équations d'état

Les estimations d'équations d'état isothermiques (*isothermal EoS*) reposent sur la définition du module d'incompressibilité K_T ,

$$K^T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (2.15)$$

En 1825, Laplace estime la densité au centre de la Terre (310 GPa à l'époque contre 360 GPa par le modèle PREM (Dziewonski and Anderson, 1981) aujourd'hui) en supposant une variation linéaire du module d'incompressibilité avec la pression. En effet, il est de plus en plus difficile de comprimer la matière lorsque la pression augmente,

$$K^T = K_0 + nP \quad (2.16)$$

Par intégration de (2.15) à l'aide de (2.16), on obtient l'équation d'état de Murnaghan (1937, 1944),

$$P = \frac{K_0}{n} \left[\left(1 - \frac{V_0}{V} \right)^n \right] \quad (2.17)$$

Notons que Laplace utilisait $n = 2$ pour lequel le calcul de la densité est analytique. Pour les matériaux terrestres, un exposant n entre 3 et 4 s'avère être plus approprié.

Si l'on souhaite uniquement formaliser d'une manière autocohérente une *EoS* dans un domaine limité de $P - T$, on peut se contenter d'une expression simple et robuste comme (2.17). Cependant, si l'on souhaite extrapoler une équation d'état dans des domaines de $P - T$ inaccessibles à l'expérience, la véracité physique de l'expression mathématique de l'*EoS* est primordiale. Depuis les années 1950, la détermination des *EoS* a ainsi été sujette à de nombreuses controverses.

Afin d'effleurer les problématiques associées à la formulation mathématique des équations d'état, nous présentons ici brièvement la construction de l'équation d'état favorisée en science de la Terre et qui est largement utilisée dans notre modèle : l'équation de Birch-Murnaghan (*BM EoS*). Le lecteur peut se référer à l'ouvrage de Poirier (2000) (*Introduction to the Physics of the Earth Interior*) pour une introduction plus complète aux équations d'état en sciences de la Terre. Nous tâcherons ensuite de discuter de son application aux liquides silicatés et plus largement du choix des équations d'état pour les magmas.

Birch-Murnaghan, une histoire qui dure (malgré tout)...

L'équation d'état de Birch (1938, 1947) est basée sur la caractérisation de la déformation finie d'un solide isotrope. Dans ce cas, on peut montrer que (voir *Introduction to the Physics of the Earth Interior*, Chapitre 4.3) :

$$\frac{V}{V_0} = (1 + 2f)^{-3/2} \quad (2.18)$$

où V désigne le volume, V_0 le volume aux conditions de référence et f caractérise ici la compression (le taux de déformation finie, Eulérien).

L'expression de l'équation d'état dépend de l'expression *ad-hoc* que l'on choisit pour caractériser l'énergie élastique d'un solide déformé. En considérant un développement au second ordre de l'énergie d'Helmoltz, en fonction de f (à l'équilibre le terme au premier ordre doit être nul), on a,

$$F = af^2 \quad (2.19)$$

La pression se déduit ensuite de la relation,

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial F}{\partial f} \right)_T \frac{df}{dV} = -2af \frac{df}{dV} \quad (2.20)$$

le terme df/dV se calcule facilement grâce à (2.18), et l'on trouve,

$$P = \frac{2a}{3} f(1 + 2f)^{5/2}. \quad (2.21)$$

Exprimant f en fonction de V et en utilisant la définition de l'incompressibilité (2.15) qui permet d'exprimer a , $a = 9/2K_0^T V_0$, on obtient l'équation de Birch-Murnaghan au second ordre,

$$P(V) = \frac{3}{2}K_0^T \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \quad (2.22)$$

Au 3^{ème} ordre, $F(V) = af^2 + bf^3$, l'équation de Birch-Murnaghan devient :

$$P(V) = \frac{3}{2}K_0^T \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left[1 + \frac{3}{4}(K' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right] \quad (2.23)$$

où $K' = dK/dT$ à pression nulle.

Appliquer ce formalisme à un matériau équivaut mathématiquement à utiliser la fonction (2.22 ou 2.23) avec les valeurs des paramètres V_0 , K_0^T et K' associées au matériau en question. Il convient ainsi de s'assurer du bon comportement de ces fonctions dans les gammes de valeurs admises par les matériaux.

L'énergie élastique d'un matériau est directement liée aux potentiels d'attraction et de répulsion inter-atomiques. Ainsi, en reconstruisant ces potentiels à partir de l'équation d'état de Birch-Murnaghan, Hofmeister (1993) a pu mettre en évidence des domaines d'utilisation viables de l'équation d'état (figure 2.18) car l'équation d'état de Birch-Murnaghan n'a malheureusement pas toujours le "bon" comportement. On s'attend par exemple à ce qu'un potentiel d'attraction ne présente qu'un seul minimum. Notons que cette approche n'est autre que la démarche inverse de Gilvarry (1957) qui a proposé de dériver des équations d'état à partir de potentiels inter-atomiques cohérents, donnant lieu, par exemple, à l'équation d'état basée sur le potentiel de *Mie* ou l'équation du Vinet (Vinet et al., 1987, 1989).

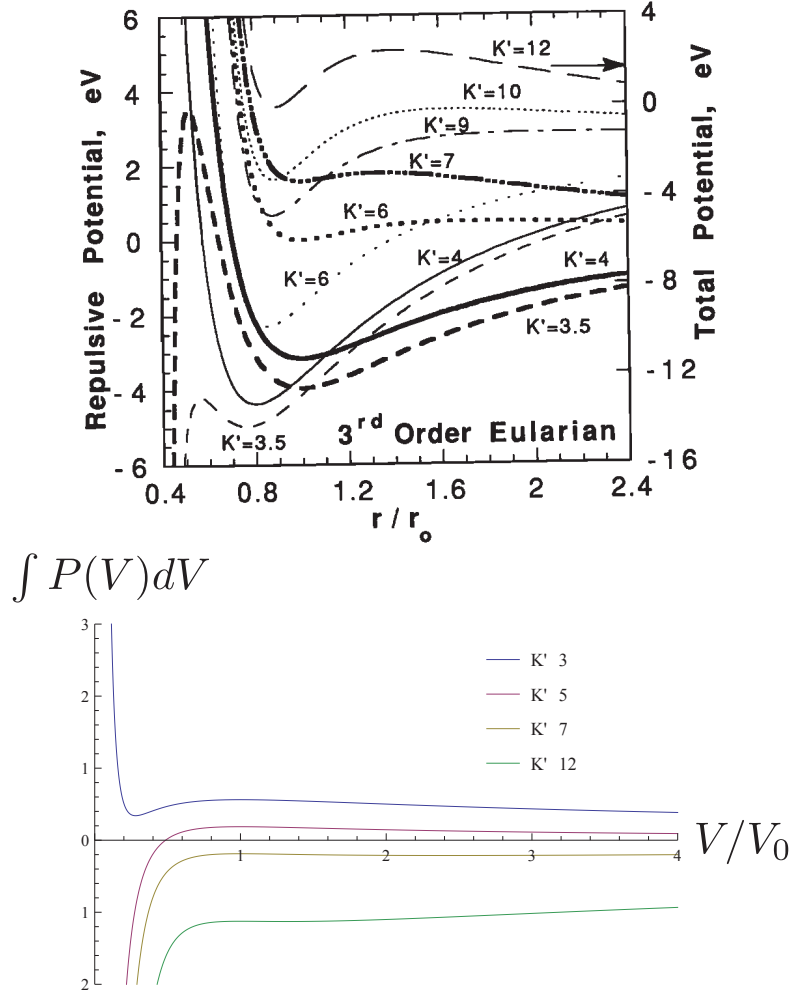


FIGURE 2.18 – (En haut) Potentiels interatomiques répulsifs issus de l'équation de Birch Murnaghan au 3ème ordre (Hofmeister, 1993). En fonction des valeurs de K' , ces fonctions n'adoptent pas toujours la forme d'un puits de potentiel. Par exemple, le minimum n'est pas toujours situé à $r = r_0$ et le potentiel de répulsion s'avère infiniment négatif pour $r/r_0 \ll 1$ et pour des faibles valeurs de K' . (En bas) Intégrale de l'équation de Birch-Murnaghan au 3^{ème} ordre (équation 2.23). Cette fonction décroît lorsque le volume tend vers l'infini. Celle-ci ne ressemble pas non plus à un puits de potentiel.

D'après les travaux de Hofmeister, l'équation d'état de *BM* au 3^{ème} ordre n'est

utilisable que pour des valeurs de K' comprises entre 3.8 et 8. La majeure partie des roches solides se situe dans cette gamme, à l'exception des verres (Bottinga, 1985) et de quelques minéraux (e.g., orthopyroxènes (Webb and Jackson, 1993)). Cependant, nous verrons dans la partie suivante que ce domaine reste trop restrictif si l'on souhaite capturer le comportement des magmas à basses pressions. Discutons donc des équations d'état pour les liquides, ingrédients que l'on ne pourra éviter si l'on souhaite construire un modèle thermodynamique auto-cohérent de la cristallisation.

Equation d'état pour les magmas

Le but ici n'est pas de passer en revue l'ensemble des problèmes associés à l'applicabilité des équations d'état précédemment admises pour les solides (BM, Vinet, Universelle...) aux magmas. Le lecteur peut se référer aux travaux de Ghiorso (2004a); Ghiorso and Kress (2004); Ghiorso (2004b,c) qui s'est attelé à cette tâche. On préfère ici pointer du doigt les spécificités de premier ordre des magmas qui compliquent la formulation de leurs équations d'état. Nous appuierons notre discussion sur trois des sept conditions de recevabilité d'une équation générale pour les magmas postulées par Ghiorso (2004a). Même si certains aspects dépassent largement le cadre de cette thèse, il m'apparaît intéressant de souligner quelques questions d'ordre conceptuel que soulève le comportement des magmas.

"The EOS must provide a flexible enough functional form to capture the rapid decrease in β with increasing P at low pressures" (Ghiorso, 2004a).

Le paramètre β décrit ici la compressibilité ($\beta = 1/K_T$). En effet, il a été montré que les magmas présentaient une rapide diminution de la compressibilité à basse pression nécessitant des valeurs de K' autour de 10 ou 12 (Herzberg, 1987; Agee, 1998). Si cette diminution rapide s'atténue à plus haute pression, en fonction de l'objectif visé, il n'est pas forcément primordial de capturer cette apparente "extravagance" des liquides à basse pression. Une équation d'état simple et représentative du comportement des liquides sur la majeure partie de la gamme de pressions d'intérêt (dans notre cas de 0 à 140 GPa) sera préférée à un formalisme complexe qui capturerait les détails d'un domaine de pression restreint.

"The EOS should attempt to account only for the T and P dependence of the volumetric properties of liquids of constant structural configuration. In other words, the EOS should correspond to a standard state of unit activity of a hypothetical silicate liquid of specified composition and structure at any T and P " (Ghiorso, 2004a).

Que décrit réellement l'équation d'état ? Ghiorso (2004a) estime ici qu'une équation d'état doit décrire le comportement d'un magma à composition chimique et structure données. Pour le cas des solides, le changement de structure minéralogique

à composition constante est généralement assez brutal lorsque l'on augmente la pression. Il est ainsi facilement admis (et surtout plus pratique) que l'on doive définir une équation d'état pour chaque structure solide. Dans le cas des liquides, ce changement de structure peut être assez progressif. L'évolution de la compressibilité des magmas est intimement liée à ces changements structuraux. Ainsi, l'oxyde de silicium liquide $(\text{SiO}_2)_l$ présente un changement du nombre de coordinations de l'atome de silicium passant de 4 à 6 sur une gamme de pressions d'environ 50 GPa (Sanloup et al., 2013; DeKoker et al., 2013) nécessitant une équation d'état du 5^{ème} ordre. Ainsi, le problème de la structure des magmas rejoint le problème précédemment énoncé concernant la complexité du formalisme mathématique de l'équation d'état. Doit-on adopter une unique (donc complexe) formulation capable de modéliser les changements structuraux progressifs (mais conséquents) d'un matériau ? Ou préférons-nous définir une équation d'état simple pour chaque structure ? Le choix semble assez arbitraire.

"The EOS must embody a relation between V , T and P that permits calculation of V under any T , P conditions, including expansion" (Ghiorso, 2004a). Cette condition de recevabilité est due au fait que l'énergie de Gibbs est une fonction exacte. *"As the Gibbs free energy is an exact function, any arbitrary path of integration from (T_r, P_r) to (T, P) must yield the same result, so if the integral is undefined because the integrand becomes singular along some particular path through T - P space, the integral must be undefined for all paths through T - P space"* (Ghiorso, 2004a). Il me semble intéressant de rappeler que ce concept implique que l'on doit être capable de définir le comportement d'un matériau dans un domaine $P - T$ où il n'existe pas (plus rigoureusement dans un domaine où il n'est pas stable). Ceci ne pose aucun problème en soi si on disposait de l'équation d'état "parfaite". C'est même le rôle de la thermodynamique de définir la potentialité de présence d'une espèce chimique (i.e. à 500 °C et 1015Hpa, l'eau liquide existe potentiellement mais il s'avère que la vapeur d'eau a une énergie plus faible). Cependant lorsque l'on combine la théorie exacte de la thermodynamique avec des équations phénoménologiques telles que l'équation de Birch-Murnaghan, je reste perplexe quand à la pertinence de vouloir formaliser une équation d'état pour la vapeur d'eau valide à 0 GPa et 0 K alors qu'on souhaiterait l'utiliser uniquement en conditions atmosphériques.

2.3.3 Construction de la base de donnée thermodynamique

La première étape de construction d'une base de donnée thermodynamique est d'évaluer le nombre de cations qu'il est nécessaire de prendre en compte. Le tableau (Table 2.1) décrit les trois compositions en oxydes communément admises lorsque l'on s'intéresse aux compositions chondritique, péridotitique et basaltique. Pour un

Oxydes	Chondrites ¹	Péridotite ²	Basalt ³	Pyrolite ⁴
MgO	35.1	41.6	6.76	38.1
FeO	8.48	7.3	11.29	8
SiO ₂	49.6	44.3	50.73	45.1
CaO	3.3	1.6	10.94	3.1
Al ₂ O ₃	3.4	2.4	13.73	3.3

TABLE 2.1 – Contenu en éléments majeurs (fraction massique, wt%) des compositions mantelliques.¹ Utilisée par Andrault et al. (2011).² Utilisée par Fiquet et al. (2010).³ Utilisée par Andrault et al. (2014). ⁴ (Ringwood, 1975).

nombre de cations défini, il s’agit ensuite de choisir le nombre d’espèces chimiques (qui sont des assemblages de ces cations) et de phases que l’on souhaite intégrer à la base donnée thermodynamique.

Une phase chimique peut-être définie comme un arrangement atomique au sein duquel des atomes de comportement équivalent peuvent s’interchanger. Par exemple, pour une structure solide de type olivine X₂SiO₄, l’atome X peut être soit du Mg²⁺ soit du Fe²⁺. On décrit ainsi la phase olivine comme étant composée de deux espèces chimiques, que l’on appellera *end-members*¹⁷, Mg₂SiO₄ (forsterite) et Fe₂SiO₄ (fayalite). Ainsi, notre base de données thermodynamique comporte potentiellement plusieurs phases solides (eg., olivine, perovskite...) et une phase liquide¹⁸ au sein desquelles se répartissent différentes espèces chimiques.

Les équations d’état, et au sens plus large les potentiels thermodynamiques présentés précédemment (partie 2.3.1), décrivent ces espèces chimiques. Lorsque le mélange de deux *end-members* donne lieu à un excès d’énergie par rapport à la somme pondérée des énergies de chaque *end-member* (qui constituerait le mélange idéal), il est nécessaire d’intégrer en plus des potentiels associés aux espèces chimiques, des potentiels modélisant la non-idéalité du système.

Pour le manteau solide, les modélisations les plus récentes d’équilibres chimiques souhaitant reproduire au plus proche la structure minéralogique de la Terre, contiennent plus de cinquante espèces chimiques solides pour cinq oxydes (Matas, 1999; Stixrude and Lithgow-Bertelloni, 2005; Asimow and Ghiorso, 1998; Ghiorso et al., 2002). En effet, la composition et la dimension de notre planète, donne lieu

17. La détermination des *end-members* est arbitraire s’ils permettent de décrire toutes les compositions auxquelles on s’intéresse.

18. Nous négligeons pour l’instant les effets éventuels d’immiscibilité donnant lieu à plusieurs phases liquides.

en son sein à des variations de pression et de température (environ de 0 à 400 GPa et de 0 à 6000K..) relativement larges qui permettent de balayer un vaste spectre de structures minéralogiques. Notre travail de détermination de l'équilibre thermodynamique lors de la cristallisation du manteau s'inscrit dans la même démarche que ceux effectués pour le manteau solide, à la différence près que notre base de données doit comporter des espèces chimiques liquides. Notre base de données pour le manteau solide se contentera donc de simplifier ce qui a déjà été fait pour les solides à HP/HT. Mais quelles espèces chimiques liquides doit-on introduire dans notre modèle ?

Au commencement de ces travaux de thèse (2012), la description de l'énergie de Gibbs de la majorité des *end-members* dans le système $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CMAS) liquide était disponible. Cependant, nous n'avions à notre disposition que très peu de données sur l'oxyde de fer liquide et la description des relations de mélange était réduite au système binaire MgO-SiO_2 (DeKoker et al., 2013). Il est possible de déterminer *a posteriori* les relations de mélanges d'un système lorsque que l'on dispose d'assez d'observations indirectes qui impliquent ces relations (Ghiorso et al., 1983). En 2012, ces observations indirectes se réduisaient au système ternaire MgO-FeO-SiO_2 pour lequel on disposait du coefficient de partition du fer entre liquide et solide (Andrault et al., 2012; Nomura et al., 2011). Nous avons donc limité notre base thermodynamique à ces trois cations (Mg^{2+} , Fe^{2+} et Si^{4+}). La démarche fondamentale de ce travail consiste à déterminer du même coup, les relations de mélanges dans le système MgO-FeO-SiO_2 ainsi que l'énergie de Gibbs de l'oxyde de fer liquide à partir de ces coefficients de partition, de la courbe de fusion de FeO (Fischer and Campbell, 2010) et de la densité du liquide de composition fayalite (Thomas et al., 2012).

À la fin de ces travaux de thèse, Tateno et al. (2014) ont étendu ces mesures de coefficients de partages au calcium, aluminium, sodium et titane. On pourrait ainsi envisager que la démarche proposée dans cette thèse pour le système MgO-FeO-SiO_2 puisse être prochainement elle-aussi étendue à des compositions plus complexes. Toutefois, nous verrons que la détermination de propriétés de mélange nécessite de balayer un espace compositionnel assez vaste qui, par soucis de temps, est souvent réduit aux compositions hazrburgitiques, chondritiques ou basaltiques.

Ainsi, l'ensemble de nos espèces chimiques se répartit en quatre phases (voir table 2.2). Les solides se réduisent aux trois phases mantelliques de hautes pressions, bridgmanite, ferropériclase et stishovite contenant chacune un *end-member* magnésien et un *end-member* ferreux (sauf la stishovite). La phase liquide se compose de trois oxydes : MgO , FeO et SiO_2 . Les sections suivantes décrivent les fonctions thermodynamiques qui ont été adoptées pour décrire chacun de ces huit *end-members*.

phase Brigmanite	phase ferropériclase	phase Stishovite	Phase liquide
MgSiO ₃	MgO	SiO ₂	MgO
FeSiO ₃ *	FeO		FeO
			SiO ₂

TABLE 2.2 – Répartition des *end-members* choisis pour modéliser la cristallisation du manteau terrestre. * Notons que même si nous avons introduit l'*end-memeber* FeSiO₃ dans notre modèle, il n'est pas sûr qu'une bridgmanite de fer pure soit stable à l'état naturel.

2.3.4 Energie de Gibbs des *end-members* solides

Dans notre modèle, l'énergie de Gibbs, G , des solides est calculée à partir de l'énergie d'Helmoltz, F , selon l'identité thermodynamique suivante :

$$G = F + V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (2.24)$$

et

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P \quad (2.25)$$

On peut décomposer l'énergie d'Helmoltz F , de la façon suivante

$$\begin{aligned} F(V, T) &= F(V_0, T_0) + (F(V, T_0) - F(V_0, T_0)) + (F(V, T) - F(V, T_0)) \\ &= F(V_0, T_0) + F_{V_0, T_0}^c(V) + F_{V, T_0}^{th}(T) \end{aligned} \quad (2.26)$$

où $F_{V_0, T_0}^c(V)$ (appelée contribution froide, *cold part*) décrit le changement de l'énergie F entre les volumes V_0 et V à la température de référence constante T_0 et $F_{V, T_0}^{th}(T)$ la variation d'énergie due à l'agitation thermique lorsque la température passe de T_0 à T à volume constant. Nous suivons les modèles de Stixrude and Lithgow-Bertelloni (2005) et De Koker and Stixrude (2009) dans lesquels la partie froide est décrite par l'intégrale de l'équation de Birch-Murnaghan au 3ème ordre par rapport au volume. Si l'on choisit Birch-Murnaghan comme équation d'état $P(V, T)$, ceci est une conséquence directe de l'autocohérence (équation 2.25).

$$F_{V_0, T_0}^c(V) = 9K_T^0 \left[\frac{1}{2}f^2 + \frac{1}{2}(K' - 4)f^3 \right] \quad (2.27)$$

avec,

$$f = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{2/3} - 1 \right] \quad (2.28)$$

où K_T^0 désigne l'incompressibilité et K' la dérivée de K_0^T par rapport à la pression, aux conditions T_0 et V_0 . La partie thermique de l'énergie d'Helmoltz est calculée à partir de l'approximation de Debye,

$$F_{V,T_0}^{th}(T) = 9nRT \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \epsilon^2 \ln(1 - e^{-\epsilon}) d\epsilon \quad (2.29)$$

où n représente le nombre d'atomes de l'espèce chimique et R la constante des gaz parfaits. $\theta_D(V, T_0)$ désigne la température de Debye aux conditions V , T_0 ,

$$\theta_D = \theta_0 e^{\frac{\gamma_0 - \gamma}{q}} \quad (2.30)$$

où le paramètre de Grüneisen γ est réduit à une fonction du volume V , d'un exposant q , et sa valeur aux conditions de références γ_0 ,

$$\gamma = \gamma_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^q \quad (2.31)$$

À partir de l'équation (2.26), on peut déduire toutes les autres variables thermodynamiques par dérivation.

2.3.5 Energie de Gibbs des pôles purs (*end-members*) des liquides

Les trois espèces chimiques liquides $(\text{MgO})_l$, $(\text{FeO})_l$ et $(\text{SiO}_2)_l$ sont décrites suivant trois paramétrisations différentes. Cette approche n'est certes pas la plus pratique mais elle permet, soit de répondre aux spécificités de chacune des espèces ou simplement de faciliter la reproductibilité des travaux précédents.

- Pour $(\text{MgO})_l$, on suit exactement le formalisme décrit par Liebske and Frost (2012) et De Koker and Stixrude (2009).
- Pour $(\text{SiO}_2)_l$, il a été montré que l'étendue de la variation de l'incompressibilité nécessitait une équation d'état au 5^{ème} ordre (De Koker and Stixrude, 2009; Sanloup et al., 2013). Par soucis de stabilité, et aussi parce que le formalisme adopté par ces auteurs n'est pas facilement reproductible (fonction d'état en développement en série de Taylor pour De Koker and Stixrude (2009) sans que les valeurs des coefficients ne soient publiées), nous avons reproduit leurs mesures ponctuelles (publiées) avec une équation d'état de type exponentiel.
- Étant donné le peu d'informations concernant $(\text{FeO})_l$ et souhaitant par la suite inverser les données expérimentales pour déterminer ses paramètres thermodynamiques, nous avons préféré utiliser une équation d'état qui soit (1) la plus

Espèces chimiques	EoS	C _v (ou eq.*)	γ (ou eq.*)
MgO	BM** 3 ^{ème} ordre	Constant	Linéaire en V
FeO	Murnaghan	Linéaire en T	Exponentiel en V
SiO ₂	Exponentielle	Linéaire en V et T	Fonction de V et T

TABLE 2.3 – Briques élémentaires pour la construction des potentiels thermodynamiques des espèces liquides.*eq : équivalent.**BM : Birch-Murnaghan.

simple possible (comportant un minimum de paramètres) et (2) la plus robuste mathématiquement (éviter les fonctions de type polynôme). Nous avons donc choisi une équation d'état de type Murnaghan pour décrire (FeO)_l.

Pour chaque espèce chimique, nous résumons dans le tableau (2.3) les ingrédients essentiels choisis pour construire les potentiels thermodynamiques G . Ces "briques élémentaires" sont,

- L'équation d'état (EoS).
- La capacité calorifique à volume constante (C_v).
- Le paramètre de Grüneisen (γ) ou un équivalent (comme la pression thermique αK_T).

MgO Liquide (Liebske and Frost, 2012; De Koker and Stixrude, 2009)

De la même manière que pour les solides, l'énergie de Gibbs G de (MgO)_l est décrite à partir de l'énergie d'Helmoltz F décomposée en une partie froide et une partie thermique (equation 2.26). La partie froide de (MgO)_l est décrite de la même manière que pour les solides, par l'équation de Birch-Murnaghan au 3^{ème} ordre (équation 2.23).

Contrairement aux solides qui utilisent l'approche vibrationnelle, la partie thermique de l'énergie d'Helmoltz pour (MgO)_l est obtenue par intégration de l'entropie. On a,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT \quad (2.32)$$

en utilisant la définition du C_V , la relation de Maxwell liée à $dF = -SdT - PdV$ et la définition du paramètre de Grüneisen $\gamma = \alpha V K_T / C_V$ (Ricard, 2007), on obtient,

$$dS = \alpha K_T dV + \frac{C_V}{T} dT = \frac{\gamma C_V}{V} dV + \frac{C_V}{T} dT \quad (2.33)$$

En réduisant la capacité calorifique à volume constant à une constante, $C_V = C_{V_0}$ et en adoptant une expression *ad-hoc* (2.31) pour le paramètre de Grüneisen, on obtient pour l'entropie,

$$S(V, T) = S_0 + C_{V_0} \frac{\gamma_0}{q} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^q - 1 \right] + C_{V_0} \ln \frac{T}{T_0} \quad (2.34)$$

Or,

$$S(V, T) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (2.35)$$

D'où,

$$\begin{aligned} F_{V_0, T_0}^{th}(T) = & -S_0(T - T_0) - C_{V_0} \left[T \ln \left[\frac{T}{T_0} \right] - (T - T_0) \right] \\ & - C_{V_0} \frac{\gamma_0}{q} (T - T_0) \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^q - 1 \right] \end{aligned} \quad (2.36)$$

SiO₂ liquide (*home-made*)

L'article de De Koker and Stixrude (2009); DeKoker et al. (2013) fournit les paramètres thermodynamiques (e.g., V , γ , C_V ...) calculés par des calculs *ab-initio* FPMD à différentes conditions de pressions et températures. Cependant, celui-ci ne fournit pas l'intégralité des coefficients des polynômes qui en sont déduits et conduisent à l'expression de l'énergie libre. Nous avons donc reconstruit une fonction F directement à partir des valeurs ponctuelles publiées. De plus, il nous est paru maladroit d'utiliser des polynômes pour extrapoler des fonctions thermodynamiques.

L'équation d'état adoptée pour SiO₂ à la température de référence est prise sous la forme

$$P(V, T_0) = P(V_0, T_0) + F(V) \quad (2.37)$$

où $F(V)$ est choisie sous la forme d'une somme de deux exponentielles décroissantes, ce qui approxime très précisément les valeurs ponctuelles publiées par De Koker and Stixrude (2009); DeKoker et al. (2013).

Les résultats de dynamique moléculaire montrent une légère dépendance de C_V en volume et en température. On a donc choisi une fonction pour la capacité calorifique linéaire en volume et température,

$$C_V = C_V^0 + C_V^1 V + C_V^2 T \quad (2.38)$$

La variation en température de αK_T est contrainte par la condition de Maxwell sur la différentielle totale de l'entropie S , $dS = (C_v/T)dT + \alpha K_T dV$,

$$\left(\frac{\partial \alpha K_T}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{C_V^1}{T} \quad (2.39)$$

Au vu de la variation de αK_T en fonction du volume (De Koker and Stixrude, 2009; DeKoker et al., 2013) (voir figure 2.19), on a choisi une expression de la forme,

$$\alpha K_T = f_1 V^{f_2} + C_V^1 \ln \left[\frac{T}{T_0} \right] \quad (2.40)$$

On peut donc obtenir par intégration l'équation d'état incorporant la pression thermique, $\partial P / \partial T = \alpha K_T$,

$$P(V, T) = P(V_0, T_0) + F(V) + (T - T_0) f_1 V^{f_2} + C_V^1 \left[T \ln \left[\frac{T}{T_0} \right] - (T - T_0) \right] \quad (2.41)$$

et une expression pour l'entropie (cf. (2.33)),

$$S(V, T) = S(V_0, T_0) + (C_V^0 + C_V^1 V) \ln \left[\frac{T}{T_0} \right] + C_V^2 (T - T_0) + C_V^1 (V - V_0) \ln \left[\frac{T}{T_0} \right] \quad (2.42)$$

d'où on déduit l'énergie libre en intégrant (2.35).

Les résultats de nos *fits* des simulations de De Koker and Stixrude (2009) pour l'énergie interne E , la pression, P , la capacité calorifique à volume constant C_V et αK_T pour $(\text{SiO}_2)_l$ sont présentés en figure (2.19).

FeO liquide (*home-made*)

On adopte l'équation d'état de Murnaghan comme EoS isothermique pour FeO_l (issue de l'équation 2.17) :

$$V(P, T_0) = V_0 \left(1 + n \frac{P}{K_0^T} \right)^{-\frac{1}{n}} \quad (2.43)$$

où n^{19} représente un exposant dont la valeur se situe généralement autour de 3. L'influence de la température sur le volume est réduit à une correction linéaire de l'équation (2.43) en fonction de la température :

19. À ne pas confondre avec le nombre d'atomes de l'équation 2.29.

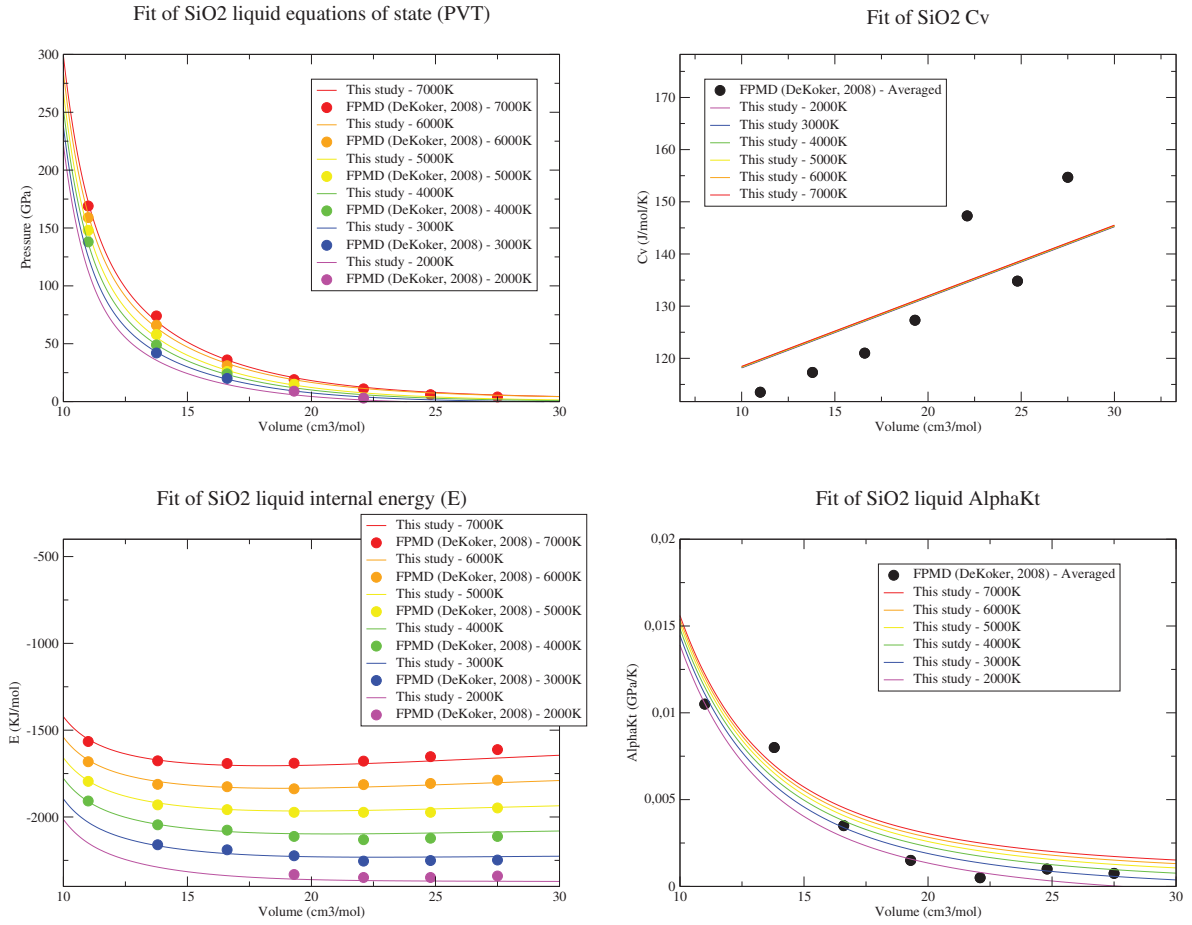


FIGURE 2.19 – Reproduction du potentiel thermodynamique de De Koker and Stixrude (2009) pour $(\text{SiO}_2)_l$ à partir de notre modèle thermodynamique.

$$V(P, T) = V_0 \left[\left(1 + n \frac{P}{K_0^T} \right)^{-\frac{1}{n}} + A(P) \alpha_0 (T - T_0) \right] \quad (2.44)$$

La fonction $A(P)$ est à priori inconnue. On suivra ce qui est généralement admis pour la pression thermique des solides (Anderson, 1979),

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \alpha_0 K_T^0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{1-q} \quad (2.45)$$

Notons cependant que contrairement aux solides, la constante q est plutôt négative pour les liquides. En dérivant l'équation (2.44) et en utilisant l'équation (2.45), on obtient l'expression de $A(P)$ qui mène à l'équation d'état suivante,

$$V(P, T) = V_0 \left[\left(1 + n \frac{P}{K_0^T} \right)^{-\frac{1}{n}} + \left(1 + n \frac{P}{K_0^T} \right)^{-\frac{n+q}{n}} \alpha_0 (T - T_0) \right] \quad (2.46)$$

L'entropie est ensuite construite à partir de la condition de Maxwell sur la différentielle totale de l'énergie de Gibbs : $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$.

$$S(V, T) = S(V_0, T_0) + C_P^0 \log \frac{T}{T_0} + C_P^1 (T - T_0) + V_0 \frac{\alpha_0 K_T^0}{q} \left(1 + n \frac{P}{K_0^T} \right)^{-\frac{q}{n}} \quad (2.47)$$

où la capacité calorifique à pression constante C_P varie linéairement avec la température ,

$$C_P = C_P^0 + C_P^1 T \quad (2.48)$$

Enfin, l'expression de l'énergie de Gibbs pour $(\text{FeO})_l$ s'écrit :

$$\begin{aligned} G(P, T) = & G(P_0, T_0) - S_0 (T - T_0) \\ & - C_P^0 \left(T \log \left(\frac{T}{T_0} \right) - (T - T_0) \right) \\ & - \frac{C_P^1}{2} (T - T_0)^2 \\ & - \frac{V_0 \alpha_0 K_0^T}{q} \left(1 + n \frac{P}{K_0^T} \right)^{-\frac{q}{n}} (T - T_0) \\ & + \frac{V_0 K_0^T}{n-1} \left(1 + n \frac{P}{K_0^T} \right)^{1-\frac{1}{n}} \end{aligned} \quad (2.49)$$

2.3.6 Écriture des équilibres thermodynamiques dans le système MgO-FeO-SiO₂

Une fois les potentiels thermodynamiques définis pour tous les *end-members*, on peut écrire les équilibres thermodynamiques qui ne reflètent rien d'autre que les réactions chimiques autorisées dans notre modèle.

Tout d'abord, introduisons la notion de potentiel chimique qui permet de passer des potentiels thermodynamiques extensifs (U, G, F et S ont pour unité le joule J) à des potentiels intensifs (U_i, G_i, F_i, S_i qui ont pour unité le J/mol). Ces potentiels extensifs sont des fonctions homogènes de degré 1 par rapport au nombre de moles des constituants. Selon le théorème d'Euler, on a donc pour l'énergie de Gibbs :

$$G = \sum_i^N \frac{\partial G}{\partial n_i} n_i = \sum_i G_i n_i \quad (2.50)$$

Usuellement, le potentiel chimique associé à l'énergie de Gibbs G_i est noté μ_i . En normalisant l'équation (2.50) par le nombre total de moles, on définit l'énergie de Gibbs molaire G^m ,

$$G^m = \sum_i^N \mu_i x_i \quad (2.51)$$

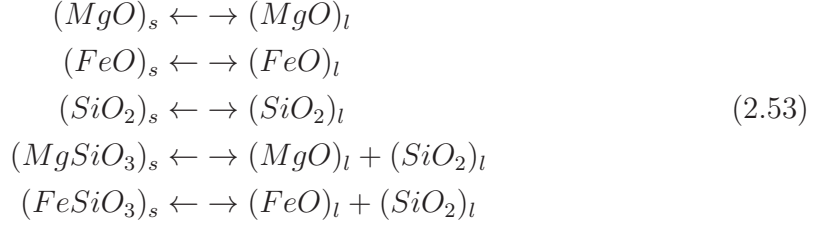
où les x_i représentent des concentrations.

Dans le cas d'un système composé d'un seul constituant ($N = 1$), l'équation (2.51) se réduit à

$$\begin{aligned} G^m &= \mu^0(P, T) \\ &= \mu^0(P_0, T_0) + \int_{P_0}^P V^m(P, T_0) dP - \int_{T_0}^T S^m(P, T) dT \end{aligned} \quad (2.52)$$

où μ^0 est appelé potentiel chimique standard de référence. L'évaluation de l'équation (2.52) s'effectue exactement selon les méthodes décrites dans les parties (2.3.4) et (2.3.5). La seule différence réside dans la signification des variables extensives ($V_0, S_0...$) qui désignent désormais des valeurs molaires.

Écrivons maintenant les réactions chimiques possibles dans notre système (Table 2.2),



Ce jeu de réactions chimiques (équations 2.53) ne constitue pas l'ensemble des réactions possibles. Cependant, toutes les réactions chimiques peuvent être obtenues par combinaisons linéaires de celles-ci²⁰. Une réaction chimique évoluant vers le minimum d'énergie, déterminer l'équilibre thermodynamique revient à évaluer le système d'équations suivant :

$$\begin{aligned}
\mu(MgO)_s &= \mu(MgO)_l \\
\mu(FeO)_s &= \mu(FeO)_l \\
\mu(SiO_2)_s &= \mu(SiO_2)_l \\
\mu(MgSiO_3)_s &= \mu(MgO)_l + \mu(SiO_2)_l \\
\mu(FeSiO_3)_s &= \mu(FeO)_l + \mu(SiO_2)_l
\end{aligned} \tag{2.54}$$

Déterminons désormais l'expression des potentiels chimiques, μ_i . Ceux-ci ne se réduisent plus à l'équation (2.52) étant donné que les espèces chimiques ne sont plus seules dans leurs phases (à l'exception de la stishovite). Le lecteur pourra se référer au chapitre *Activity model for phases of petrologic importance, p176* de l'ouvrage *Metamorphic Phase Equilibria and Pressure-Temperature-Time Path* de Spear (1995) pour une présentation plus exhaustive des potentiels chimiques.

Expression des potentiels chimiques dans le cas idéal

Dans le cas idéal, la permutation de cations (Ex : Mg²⁺ ou Fe²⁺) au sein d'une phase (Ex : la structure perovskite XSiO₃) donne lieu uniquement à une modification de l'entropie. Vers la fin du XIX^{ème} siècle, Boltzmann définit, malgré une grande réticence de la part de ses contemporains, l'entropie que l'on notera S_{id}^{mix} , comme étant une fonction du nombre de configurations microscopiques accessibles,

$$S_{id}^{mix} = k_B \log \Omega \tag{2.55}$$

20. 8 espèces - 3 oxydes = 5 réactions élémentaires

où k_B désigne la constante de Boltzmann et Ω le nombre de configurations microscopiques possibles lorsque l'on souhaite répartir aléatoirement des cations sur les sites du réseau cristallographique²¹. Considérons par exemple une solution solide $(AB)X$ où les atomes de A et B ne peuvent permuter que sur un unique site d'occupation²². Appelons N_α et N_β le nombre de moles de A et de B respectivement. Le nombre total de permutations possible est,

$$\Omega = \frac{(N_\alpha + N_\beta)!}{N_\alpha! N_\beta!} \quad (2.56)$$

Les nombres de moles N_α et N_β étant très grands, on peut utiliser la formule de Stirling,

$$\log N! \approx N \log N - N \quad (2.57)$$

Ainsi, on a,

$$\begin{aligned} S_{id}^{mix} &= k_B \log \Omega \\ &= k_B [(N_\alpha + N_\beta) \log(N_\alpha + N_\beta) - (N_\alpha + N_\beta) - N_\alpha \log N_\alpha + N_\alpha - N_\beta \log N_\beta + N_\beta] \\ &= -k_B [N_\alpha \log N_\alpha + N_\beta \log N_\beta - (N_\alpha + N_\beta) \log(N_\alpha + N_\beta)] \\ &= -k_B \left[N_\alpha \log \frac{N_\alpha}{N_\alpha + N_\beta} + N_\beta \log \frac{N_\beta}{N_\alpha + N_\beta} \right] \\ &= -k_B (N_\alpha + N_\beta) [x_A \log x_A + x_B \log x_B] \end{aligned} \quad (2.58)$$

où les x_i représentent des concentrations. Les atomes ne pouvant permuter que sur un unique site d'occupation, pour une mole de minéral $(A,B)X$ on aura $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ (nombre d'Avogadro) sites cristallographiques à occuper. Sachant que la constante des gaz parfaits, R , est liée à la constante de Boltzman par le nombre d'Avogadro, $R = k_B N_A$, on a donc,

$$S_{id}^{mix} = -R(x_A \log x_A + x_B \log x_B) \quad (2.59)$$

L'expression (2.59) déterminée pour une phase composée de deux *end-members* est généralisable au cas d'une phase constituée de N end-members,

$$S_{id}^{mix} = -R \sum_i^N x_i \log x_i \quad (2.60)$$

21. Rappelons que cette interprétation statistique de l'entropie, gravée sur sa tombe à Vienne, a posé les bases de la physique statistique qui permet de prédire des effets macroscopiques à partir d'ensembles d'états microscopiques.

22. De nombreuses phases minéralogiques du manteau solide présentent en réalité plusieurs sites cristallographiques. Ceci complexifie ainsi l'expression de l'entropie de mélange idéal (voir Matas (1999)).

L'excès d'énergie de Gibbs associé à un mélange idéal s'écrit donc,

$$G_{id}^{mix} = RT \sum_i^N x_i \log x_i \quad (2.61)$$

Enfin, l'énergie de Gibbs molaire totale pour une phase composée de N constituants s'écrit,

$$G_{id}^m = \sum_i^N \mu_i^0 x_i + RT \sum_i^N x_i \log x_i \quad (2.62)$$

À partir de l'équation (2.51), on peut réécrire, dans le cas idéal, l'expression du potentiel chimique de l'espèce i lorsqu'elle n'est pas seule dans sa phase,

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \log x_i \quad (2.63)$$

où le terme de droite désigne l'activité chimique de l'espèce i dans sa phase.

Expression des potentiels chimiques dans le cas non-idéal

Le potentiel chimique dans le cas non-idéal est simplement décrit par son écart au cas idéal à travers le coefficient d'activité γ_i ²³,

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \log (\gamma_i x_i) \quad (2.64)$$

Ainsi,

$$G_{non-id}^m = \sum_i^N \mu_i^0 x_i + G_{id}^{mix} + G_{non-id}^{mix} \quad (2.65)$$

où

$$G_{non-id}^{mix} = RT \sum_i^N x_i \log \gamma_i \quad (2.66)$$

L'expression de G_{non-id}^{mix} est généralement définie de façon purement phénoménologique par un polynôme fonction de la composition. Prenons le cas d'une solution solide binaire dont la composition ne dépend que de la concentration en l'espèce 1 ($x_1 = x$), on a,

$$G_{non-id}^{mix} = U + Vx + Wx^2 + \dots \quad (2.67)$$

Le terme d'excès (équation 2.67) devant s'annuler pour $x = 0$ et $x = 1$ (pour des compositions pures), on a

23. Celui-ci n'a rien à voir avec le paramètre de Gruneisen.

$$U = 0 \text{ et } V = -W \quad (2.68)$$

On définit ainsi le paramètre de Margules symétrique (car l'équation 2.67 est quadratique), introduit par Max Margules pour les liquides en 1895,

$$G_{non-id}^{mix} = Wx(1 - x) \quad (2.69)$$

Toujours dans le cas d'une solution solide binaire, on peut identifier les équations (2.66) et (2.69) afin de dériver une expression pour les coefficients d'activité γ_1 et γ_2 .

$$\begin{aligned} RT \log \gamma_1 &= W(1 - x)^2 \\ RT \log \gamma_2 &= Wx^2 \end{aligned} \quad (2.70)$$

Précisons que les paramètres de Margules W peuvent être des fonctions de la pression et de la température donnant lieu à des termes non-idéaux de volumes et d'entropie. Nous ne discuterons pas en détails de la zoologie des effets associés au comportement de W tels que l'immiscibilité. Par soucis de simplicité, nous ne détaillerons pas non plus l'expression de W asymétrique (obtenu à partir de polynômes d'ordre supérieur à 2 de l'équation 2.67) ou de W dans un système composé de plus de deux constituants même si nous utiliserons des paramètres de Margules ternaires pour modéliser la non-idéalité dans la phase liquide (composée de $(\text{MgO})_l$, $(\text{FeO})_l$ et $(\text{SiO}_2)_l$).

Expression des équilibres thermodynamiques

En intégrant l'activité chimique non idéale des espèces dans le système d'équations (2.54), on obtient les systèmes d'équilibre suivants,

1. Les ferropériclases sont en équilibre avec le liquide.

$$\begin{cases} \mu_{(\text{MgO})_s}^0 + RT \log(Z_{fp}) &= \mu_{(\text{MgO})_l}^0 + RT \log(\gamma_1 x_1) \\ \mu_{(\text{FeO})_s}^0 + RT \log(1 - Z_{fp}) &= \mu_{(\text{FeO})_l}^0 + RT \log(\gamma_2 x_2) \end{cases} \quad (2.71)$$

2. La bridgmanite est en équilibre avec le liquide.

$$\begin{cases} \mu_{(\text{MgSiO}_3)_s}^0 + RT \log(Z_{pv}) &= \mu_{(\text{MgO})_l}^0 + RT \log(\gamma_1 x_1) + \mu_{(\text{SiO}_2)_l}^0 + RT \log(\gamma_3 x_3) \\ \mu_{(\text{FeSiO}_3)_s}^0 + RT \log(1 - Z_{pv}) &= \mu_{(\text{FeO})_l}^0 + RT \log(\gamma_2 x_2) + \mu_{(\text{SiO}_2)_l}^0 + RT \log(\gamma_3 x_3) \end{cases} \quad (2.72)$$

3. La stishovite est en équilibre avec le liquide.

$$\mu_{(SiO_2)_s}^0 = \mu_{(SiO_2)_l}^0 + RT \log(\gamma_3 x_3) \quad (2.73)$$

Dans ces systèmes, Z_{fp} et Z_{pv} désignent respectivement la concentration de magnésium dans la phase ferropériclase et dans la phase pérovskite.

$$\begin{aligned} Z_{fp} &= \frac{n_{(MgO)_s}}{n_{(MgO)_s} + n_{(FeO)_s}} \\ Z_{pv} &= \frac{n_{(MgSiO_3)_s}}{n_{(MgSiO_3)_s} + n_{(FeSiO_3)_s}} \end{aligned} \quad (2.74)$$

Les concentrations x_1 , x_2 et x_3 désignent respectivement les proportions molaires des espèces $(MgO)_l$, $(FeO)_l$ et $(SiO_2)_l$ dans la phase liquide.

$$\begin{aligned} x_1 = x_{(MgO)_l} &= \frac{n_{(MgO)_l}}{n_{(MgO)_l} + n_{(FeO)_l} + n_{(SiO_2)_l}} \\ x_2 = x_{(FeO)_l} &= \frac{n_{(FeO)_l}}{n_{(MgO)_l} + n_{(FeO)_l} + n_{(SiO_2)_l}} \\ x_3 = x_{(SiO_2)_l} &= \frac{n_{(SiO_2)_l}}{n_{(MgO)_l} + n_{(FeO)_l} + n_{(SiO_2)_l}} \end{aligned} \quad (2.75)$$

Notre modèle de mélange ternaire dépend de deux fonctions W_{13} et W_{23} [Spear, 1993][Helffrich and Wood, 1989],

$$\begin{aligned} RT \log \gamma_1 &= ((1 - x_1)W_{13} - x_2 W_{23})x_3 \\ RT \log \gamma_2 &= (-x_1 W_{13} + (1 - x_2)W_{23})x_3 \\ RT \log \gamma_3 &= (x_1 W_{13} + x_2 W_{23})(x_1 + x_2) \end{aligned} \quad (2.76)$$

On réduit dans ce modèle l'expression de W_{13} et W_{23} (notés d'une manière générale W_i) à des fonctions linéaires de la pression et du volume, même si DeKoker et al. (2013) suggèrent que la dépendance de W_{13} pourrait être plus complexe,

$$W_i = W_i^0 + W_i^1 P - S_i^1 T \quad (2.77)$$

Désormais, nous avons besoin uniquement des systèmes d'équations (2.71), (2.72) et (2.73) pour dériver d'une manière auto-cohérente les paramètres géophysiques que l'on souhaite déterminer : courbe de fusion, contraste de densité, coefficient de partition du fer...

2.4 Détermination des paramètres thermodynamiques

Nous avons déjà énoncé dans la partie (2.3.3) le manque de données thermodynamiques (au moment où ces travaux ont commencé) dont on dispose pour l'oxyde de fer liquide. Dû à son importance pour l'évolution de la cristallisation du manteau, nous avons choisi de déterminer les paramètres manquants de notre modèle à partir d'observables impliquant l'oxyde de fer liquide. La détermination de ces paramètres s'articule en deux étapes.

La première étape consiste à construire les modèles thermodynamiques qui permettent de prédire ces observables. Celle-ci est décrite dans la partie (2.4.1) : *Modèle thermodynamique direct*. Cette étape permet de déterminer précisément quels paramètres associés à $(\text{FeO})_l$ impactent les observables que l'on souhaite reproduire. Nous verrons aussi que cet exercice permet déjà d'apprécier les liens étroits entre les différentes observables.

Une fois le modèle direct établi, il suffit d'appliquer une méthode d'inversion adéquate pour déterminer le jeu de paramètres qui permettra de se rapprocher au plus près de l'ensemble des observables. Cette seconde étape est décrite dans la partie (2.4.2) : *Inversion*.

2.4.1 Modèle thermodynamique direct

Nous avons choisi d'inverser trois observations différentes impliquant l'oxyde de Fer liquide : la courbe de fusion de la Wustite (Fischer and Campbell, 2010), la densité de Fe_2SiO_4 liquide (Thomas et al., 2012) et les coefficients de partition du fer entre les solides et les liquides (Nomura et al., 2011; Andrault et al., 2012; Tateno et al., 2014).

Courbe de fusion de la Wustite

La courbe de fusion de la Wustite (FeO) est définie par l'égalité entre les potentiels chimiques de référence de la phase liquide et de la phase solide,

$$\mu_{\text{FeO}_s}^0(P, T) = \mu_{\text{FeO}_l}^0(P, T) \quad (2.78)$$

Il est important de noter que cette observable ne contraint pas les paramètres de $(\text{FeO})_l$ sur l'ensemble du domaine $P - T$ mais uniquement sur le chemin pression-température de la courbe de fusion. Cependant, la courbe de fusion définissant aussi

les domaines de stabilité de la phase liquide et de la phase solide, nous avons, en plus de l'égalité des potentiels chimiques sur un chemin $P - T$, des inégalités partout ailleurs,

$$\begin{aligned} \text{Pour } T < T_{fus}^{FeO} : \quad & \mu_{FeO_s}^0(P, T) < \mu_{FeO_l}^0(P, T) \\ \text{Pour } T > T_{fus}^{FeO} : \quad & \mu_{FeO_s}^0(P, T) > \mu_{FeO_l}^0(P, T) \end{aligned} \quad (2.79)$$

Ces inégalités ont été utilisées pour pénaliser les modèles qui ne respectent pas ces conditions au cours de l'inversion.

Densité de Fe_2SiO_4

L'expression de la densité de Fe_2SiO_4 est obtenue par dérivation par rapport à la pression de l'énergie de Gibbs associée à une phase liquide contenant $2/3$ de $(FeO)_l$ et $1/3$ de $(SiO_2)_l$.

D'après les équations (2.65) et (2.76), on a,

$$\begin{aligned} G_{(Fe_2SiO_4)_l}^m = & \frac{2}{3} \left[\mu_{(FeO)_l}^0 + RT \ln \left(\frac{2}{3} \right) + \frac{W_{23}}{3} \left(1 - \frac{2}{3} \right) \right] \\ & + \frac{1}{3} \left[\mu_{(SiO_2)_l}^0 + RT \ln \left(\frac{1}{3} \right) + W_{23} \left(\frac{2}{3} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (2.80)$$

En dérivant l'équation (2.80) par rapport à la pression, on obtient,

$$\begin{aligned} V_{(Fe_2SiO_4)_l}^m = & \left(\frac{\partial G_{(Fe_2SiO_4)_l}^m}{\partial P} \right)_T = \frac{2}{3} \left[V_{(FeO)_l}^0 + \frac{1}{9} \left(\frac{\partial W_{23}}{\partial P} \right)_T \right] + \frac{1}{3} \left[V_{(SiO_2)_l}^0 + \frac{4}{9} \left(\frac{\partial W_{23}}{\partial P} \right)_T \right] \\ = & \frac{2}{3} V_{(FeO)_l}^0 + \frac{1}{3} V_{(SiO_2)_l}^0 + \frac{2}{9} \left(\frac{\partial W_{23}}{\partial P} \right)_T \end{aligned} \quad (2.81)$$

On a donc,

$$\rho_{(Fe_2SiO_4)_l} = \frac{2M_{FeO} + M_{SiO_2}}{2V_{(FeO)_l}^0 + V_{(SiO_2)_l}^0 + \frac{2}{9} \left(\frac{\partial W_{23}}{\partial P} \right)_T} \quad (2.82)$$

M_{FeO} et M_{SiO_2} désignent les masses molaires respectives de FeO et SiO_2 .

Coefficients de partition du fer

Dans notre modèle, le fer peut entrer dans la composition de deux phases solides : la bridgmanite et la ferropériclase. Nous sommes ainsi en présence de deux coefficients de partage entre solide et liquide. Le coefficient d'échange du fer entre la phase bridgmanite et la phase liquide, noté K_{pv} , s'écrit,

$$K_{pv} = \frac{x_1/x_2}{Z_{pv}/(1 - Z_{pv})} \quad (2.83)$$

De la même façon, le partitionnement du fer entre la phase ferropériclase et la phase liquide, noté K_{fp} , s'écrit,

$$K_{fp} = \frac{x_1/x_2}{Z_{fp}/(1 - Z_{fp})} \quad (2.84)$$

En utilisant les systèmes d'équations (2.71) et (2.72), on peut écrire les coefficients K_{fp} et K_{pv} comme des fonctions des potentiels chimiques,

$$RT \log(K_{fp}) = \mu_{(MgO)_s}^0 - \mu_{(MgO)_l}^0 - (\mu_{(FeO)_s}^0 - \mu_{(FeO)_l}^0) - RT \log \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) \quad (2.85)$$

et

$$RT \log(K_{pv}) = \mu_{(MgSiO_3)_s}^0 - \mu_{(MgO)_l}^0 - (\mu_{(FeSiO_3)_s}^0 - \mu_{(FeO)_l}^0) - RT \log \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) \quad (2.86)$$

En soustrayant l'équation (2.86) à (2.85), on obtient le coefficient de partition du fer entre les phases solides bridgmanite et ferropériclase que l'on note ici K_d ,

$$\begin{aligned} RT \log(K_d) &= RT \log \left(\frac{Z_{fp}/(1 - Z_{fp})}{Z_{pv}/(1 - Z_{pv})} \right) \\ &= RT \log \left(\frac{K_{pv}}{K_{fp}} \right) \\ &= \mu_{(MgSiO_3)_s}^0 - \mu_{(FeSiO_3)_s}^0 - (\mu_{(MgO)_s}^0 - \mu_{(FeO)_s}^0) \end{aligned} \quad (2.87)$$

Il est important de rappeler que la valeur du coefficient K_d à haute pression a été un sujet d'étude bien avant les K_{fp} et K_{pv} (partie 2.2.4). Impliquant uniquement des phases solides, la détermination de K_d en laboratoire semble donc plus robuste que

celle des coefficients de partition faisant intervenir des phases liquides. En effet, on verra par la suite que ces derniers peuvent être affectés d'une manière non négligeable par la fraction de liquide. Ainsi le ratio $K_d = K_{fp}/K_{pv}$ (équation 2.87), extrait des systèmes d'équations (2.71 et 2.72), apparaît comme une contrainte importante sur la valeur des K_{fp} et K_{pv} .

Enfin, si l'on utilise les équations (2.76) pour décrire la non-idéalité du terme de droite dans les équations (2.85) et (2.86), on a,

$$\begin{aligned} RT \ln(K_{fp}) &= \Omega_{fp} + \mu_{(FeO)_l} + x_3 W_{23} \\ RT \ln(K_{pv}) &= \Omega_{pv} + \mu_{(FeO)_l} + x_3 W_{23} \end{aligned} \quad (2.88)$$

Ω_{fp} et Ω_{pv} représentant les sommes des potentiels chimiques considérés comme connus dans notre modèle,

$$\begin{aligned} \Omega_{fp} &= \mu_{(MgO)_s}^0 - \mu_{(MgO)_l}^0 - \mu_{(FeO)_s}^0 - x_3 W_{13} \\ \Omega_{pv} &= \mu_{(MgSiO_3)_s}^0 - \mu_{(MgO)_l}^0 - \mu_{(FeSiO_3)_s}^0 - x_3 W_{13} \end{aligned} \quad (2.89)$$

L'analyse auto-cohérente de la densité de liquide (équation 2.82) incluant l'oxyde de fer et des coefficients de partition du fer entre les solides et le liquide (2.88) montre déjà qu'une augmentation de la densité des liquides (par diminution, soit du volume molaire de $(FeO)_l$, soit des paramètres de mélange W_{23}) stabilise la phase liquide à haute pression, diminuant ainsi le coefficient de partition. En effet si l'on différencie l'équation (2.88) par rapport à la pression, on a,

$$\left(\frac{\partial (RT \ln(K_i))}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \Omega_i}{\partial P} \right)_T + V_{(FeO)_l} + x_3 \left(\frac{\partial W_{23}}{\partial P} \right)_T \quad (2.90)$$

L'indice i pouvant être associé à la phase bridgmanite ou à la phase ferropériclase.

2.4.2 Inversion

Dans cette partie, on cherche à déterminer la valeur des neuf paramètres décrivant le potentiel chimique de $(FeO)_l$ (G_0 , S_0 , C_0 , C_1 , α_0 , ρ_0 , K_0^T , n et q , équation (2.49)) ainsi que les trois paramètres qui décrivent la non idéalité du mélange dans le système FeO-SiO₂, W_{23} (W_0 , W_1 et S_1). On a donc 12 paramètres à déterminer.

L'étape d'inversion consiste à chercher le jeu de paramètres qui minimise l'écart entre les valeurs expérimentales observées et les valeurs prédites par notre modèle. Afin de stabiliser l'inversion, on souhaite aussi que la solution ne s'écarte pas trop du modèle *a priori* (i.e. du set de paramètres que l'on estime être, au premier ordre,

représentatif du set de paramètres recherché). On détermine donc le meilleur set de paramètres en minimisant la fonction objective suivante :

$$M(p) = [d_0 - g(p)]^t C_{d_0 d_0}^{-1} [d_0 - g(p)] + [p - p_0]^t C_{p_0 p_0}^{-1} [p - p_0] \quad (2.91)$$

où p représente le vecteur composé des 12 paramètres à déterminer, p_0 le set de paramètres à priori, d_0 le vecteur d'observations à reproduire et $g(p)$ la valeur des observations prédite par notre modèle direct. Les matrices $C_{d_0 d_0}$ et $C_{p_0 p_0}$ contiennent respectivement les incertitudes relatives aux observations et à notre modèle *a priori*. On néglige dans cette inversion les corrélations entre les observations, les corrélations entre les paramètres ainsi que les corrélations entre paramètres et observations (nous n'avons pas de matrices $C_{p_0 d_0}$). Les matrices $C_{d_0 d_0}$ et $C_{p_0 p_0}$ sont donc réduites à une forme diagonale.

Le vecteur d_0 se compose de quatre sous-familles d'observables à reproduire (notées F_1 , F_2 , F_3 et F_4). Il s'agit de la courbe de fusion de FeO (F_1), de la densité de Fe_2SiO_4 liquide (F_2), de K_{fp} (F_3) et de K_{pv} (F_4) dont les expressions du modèle direct $g(p)$ ont été présentées dans la partie précédente (partie 2.4.1). La taille du vecteur d_0 dépend du nombre d'observables que l'on choisit de reproduire pour chaque famille. Une observable étant définie comme la valeur d'un F_i à une pression et une température donnée.

Malheureusement, en l'état actuel de la littérature, la robustesse de notre processus d'inversion pourrait être discuté, dans la mesure où nous ne disposons pas de mesures de densité des liquides et des coefficients de partition à diverses compositions (e.g., on aurait pu chercher à reproduire la densité du liquide pour différents teneurs en fer). Précisons que ceci pourrait permettre de valider l'hypothèse de paramètres de mélange symétrique que l'on a considérée dans ce modèle.

De la même façon, les expériences de mesures de coefficients de partage du fer à hautes pressions n'ayant pas cherché à discerner l'influence de la température et de la pression (on peut comprendre qu'au premier ordre c'est surtout la pression qui importe), l'inversion des coefficients de partition s'effectue aussi sur un chemin pression-température. On choisit arbitrairement ce chemin pression-température comme étant celui situé à mi-chemin entre les solidus et liquidus expérimentaux moyens.

L'ensemble de ces limitations condamne ainsi cette inversion à la sous-détermination. Ceci renforce ainsi le rôle de notre modèle *a priori* dans notre inversion.

Méthode (Tarantola and Valette, 1982)

Une fois que l'on a déterminé le modèle direct ainsi que les données que l'on souhaite reproduire, une pléthore de méthodes s'offre à nous pour inverser les données. La méthode "brute-force" consiste à calculer la valeur de la fonction objective en balayant un espace de paramètres acceptables puis à chercher le jeu de paramètres qui détient la valeur de *misfit* la plus faible. Dans notre cas cela reviendrait à chercher un minimum dans un espace à douze dimensions après avoir calculé N^{12} modèles directs, N étant le nombre de valeurs testées pour chaque paramètre qui peut être identifié à la précision de la solution.

Lorsque la dimension du vecteur des paramètres devient grande (ex : inversion tomographique, mais ce n'est pas franchement le cas ici), on n'a pas réellement progressé lorsqu'on a calculé la valeur de la fonction objective pour chaque set de paramètres. En effet, la difficulté réside dans la recherche du minimum (encore faut-il que le calcul du modèle direct soit assez rapide). On préférera ainsi les méthodes qui cherchent le minimum de la fonction en se déplaçant à partir du modèle *a priori* (algorithme du type descente de gradient, méthode Newton-Raphson...). Nous avons ici choisi d'utiliser la méthode d'inversion développée par Tarantola and Valette (1982) qui généralise l'inversion de type moindres carrés de système linéaire au système non linéaire. En effet, les équations d'état ainsi que les activités chimiques confèrent une non-linéarité notable à notre modèle direct (voir partie 2.4.1). Cette méthode s'avère aussi plus efficace que la méthode brute-force présentée précédemment, même pour un set de paramètres/données aussi modeste que le notre.

Le vecteur solution p est recherché d'une manière itérative par l'équation suivante (équation 50 de Tarantola and Valette (1982)),

$$p_{k+1} = p_0 + \left[G_k^T C_{d_0 d_0}^{-1} G_k + C_{p_0 p_0}^{-1} \right]^{-1} G_k^T C_{d_0 d_0}^{-1} [d_0 - g(p_k) + G_k(p_k - p_0)] \quad (2.92)$$

où la matrice G_k correspond à la matrice des dérivées partielles des modèles directs associés aux observations d_0 , par rapport aux paramètres du vecteur p . Dans le cas d'un modèle direct linéaire, cette matrice est indépendante des paramètres. La solution est donc obtenue après une seule itération. La méthode de Tarantola Valette consiste à linéariser le problème non-linéaire autour du vecteur de paramètres *a priori* p_0 ou du vecteur p_k (terme de droite dans l'équation (2.92), $d_0 - g(p_k) + G_k(p_k - p_0)$). Dans le cas du modèle direct non-linéaire, la matrice G_k est donc une fonction du vecteur paramètre p_k .

En pratique, l'application de la méthode d'inversion de Tarantola and Valette (1982) à notre problème se résume au calcul de la matrice G_k .

Calcul de la matrice aux dérivées partielles G_k

La matrice G_k est directement liée à la forme du modèle direct $g(p_k)$. Les notations associées à notre inversion peuvent apparaître légèrement complexes du fait que l'on inverse des données de types différents. Ainsi, on a un modèle direct $g(p_k)$ associé à chaque type de données (les 4 familles F_1 , F_2 , F_3 et F_4). Afin de clarifier l'expression des $g(p_k)$, réécrivons nos modèles directs (équations 2.78, 2.82 et 2.88) en plaçant les données connues à droite des équations,

$$\begin{aligned}
 \mu_{(FeO)_l} &= \mu_{(FeO)_s} \quad (\text{famille } F_1) \\
 2V_{(FeO)_l}^0 + \frac{2}{3} \left(\frac{\partial W_{23}}{\partial P} \right)_T &= \frac{2M_{FeO} + M_{SiO_2}}{\rho_{(Fe_2SiO_4)_l}} - V_{(SiO_2)_l}^0 \quad (\text{famille } F_2) \\
 \mu_{(FeO)_l} + x_3 W_{23} &= RT \ln(K_{fp}) - \Omega_{fp} \quad (\text{famille } F_3) \\
 \mu_{(FeO)_l} + x_3 W_{23} &= RT \ln(K_{pv}) - \Omega_{pv} \quad (\text{famille } F_4)
 \end{aligned} \tag{2.93}$$

Si l'on modifie la formulation des modèles directs, on doit redéfinir le vecteur de données à reproduire d_0 ,

$$\begin{aligned}
 d_0^{F_1} &= \mu_{(FeO)_s} \quad (\text{famille } F_1) \\
 d_0^{F_2} &= \frac{2M_{FeO} + M_{SiO_2}}{\rho_{(Fe_2SiO_4)_l}} - V_{(SiO_2)_l}^0 \quad (\text{famille } F_2) \\
 d_0^{F_3} &= RT \ln(K_{fp}) - \Omega_{fp} \quad (\text{famille } F_3) \\
 d_0^{F_4} &= RT \ln(K_{pv}) - \Omega_{pv} \quad (\text{famille } F_4)
 \end{aligned} \tag{2.94}$$

En utilisant le formalisme développé pour le potentiel chimique de $(FeO)_l$ dans la partie (2.3.5), le modèle direct $g_{F_1}(p_k)$, associé à la courbe de fusion de la wustite (famille F_1) s'écrit donc,

$$\begin{aligned}
 g_{F_1}(p_k) &= \mu_{FeO_l}^0(P_0, T_0) - S_0(T - T_0) \\
 &\quad - C_P^0 \left(T \log \left(\frac{T}{T_0} \right) - (T - T_0) \right) \\
 &\quad - \frac{C_P^1}{2} (T - T_0)^2 \\
 &\quad - \frac{V_0 \alpha_0 K_0^T}{q} \left(1 + n \frac{P}{K_0^T} \right)^{-\frac{q}{n}} (T - T_0) \\
 &\quad + \frac{V_0 K_0^T}{n - 1} \left(1 + n \frac{P}{K_0^T} \right)^{1 - \frac{1}{n}}
 \end{aligned} \tag{2.95}$$

Le modèle direct $g_{F_2}(p_k)$, associé à la densité de $(\text{Fe}_2\text{SiO}_4)_l$ (famille F_2) s'écrit,

$$g_{F_2}(p_k) = V_0 \left[\left(1 + n \frac{P}{K_0^T} \right)^{-\frac{1}{n}} + \left(1 + n \frac{P}{K_0^T} \right)^{-\frac{n+q}{n}} \alpha_0 (T - T_0) \right] + \frac{1}{3} W_1 \quad (2.96)$$

Enfin, le ré-arrangement des modèles directs (équation 2.93) permet d'obtenir un unique modèle direct pour les coefficients de partage K_{fp} et K_{pv} (familles F_1 et F_2),

$$\begin{aligned} g_{F_3}(p_k) = g_{F_4}(p_k) = & \mu_{FeO_l}^0(P_0, T_0) - S_0(T - T_0) \\ & - C_P^0 \left(T \log \left(\frac{T}{T_0} \right) - (T - T_0) \right) \\ & - \frac{C_P^1}{2} (T - T_0)^2 \\ & - \frac{V_0 \alpha_0 K_0^T}{q} \left(1 + n \frac{P}{K_0^T} \right)^{-\frac{q}{n}} (T - T_0) \\ & + \frac{V_0 K_0^T}{n - 1} \left(1 + n \frac{P}{K_0^T} \right)^{1 - \frac{1}{n}} \\ & + x_3(W_0 + W_1 P - S_1 T) \end{aligned} \quad (2.97)$$

Pour illustration, on peut maintenant construire la matrice G_k dans le cas où l'on souhaiterait inverser une donnée pour la famille F_1 et une pour la famille F_2 . Le nombre total d'observables est donc 2. La matrice G_k est donc de taille 2×12 . Pour

des raisons de mise en page, on présente ici la transposée, G_k^T ,

$$G_k^T = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial G_0} g_{F_1}(p_k) & \frac{\partial}{\partial G_0} g_{F_2}(p_k) \\ \frac{\partial}{\partial S_0} g_{F_1}(p_k) & \frac{\partial}{\partial S_0} g_{F_2}(p_k) \\ \frac{\partial}{\partial C_0} g_{F_1}(p_k) & \frac{\partial}{\partial C_0} g_{F_2}(p_k) \\ \frac{\partial}{\partial C_1} g_{F_1}(p_k) & \frac{\partial}{\partial C_1} g_{F_2}(p_k) \\ \frac{\partial}{\partial \alpha_0} g_{F_1}(p_k) & \frac{\partial}{\partial \alpha_0} g_{F_2}(p_k) \\ \frac{\partial}{\partial V_0} g_{F_1}(p_k) & \frac{\partial}{\partial V_0} g_{F_2}(p_k) \\ \frac{\partial}{\partial K_0^T} g_{F_1}(p_k) & \frac{\partial}{\partial K_0^T} g_{F_2}(p_k) \\ \frac{\partial}{\partial \beta} g_{F_1}(p_k) & \frac{\partial}{\partial \beta} g_{F_2}(p_k) \\ \frac{\partial}{\partial q} g_{F_1}(p_k) & \frac{\partial}{\partial q} g_{F_2}(p_k) \\ \frac{\partial}{\partial W_0} g_{F_1}(p_k) & \frac{\partial}{\partial W_0} g_{F_2}(p_k) \\ \frac{\partial}{\partial W_1} g_{F_1}(p_k) & \frac{\partial}{\partial W_1} g_{F_2}(p_k) \\ \frac{\partial}{\partial S_1} g_{F_1}(p_k) & \frac{\partial}{\partial S_1} g_{F_2}(p_k) \end{pmatrix} \quad (2.98)$$

2.5 Schéma d'implémentation de la cristallisation

L'inversion décrite dans la partie précédente permet de déterminer les derniers paramètres qui manquaient pour construire une base de données thermodynamiques auto-cohérente dans le système MgO-FeO-SiO₂ à hautes pressions. Nous ne détaillerons pas ici l'implémentation du code développé en fortran FORTRAN qui permet d'obtenir puis d'utiliser cette base de données. La figure ci-dessous (figure 2.20) présente schématiquement et à titre d'exemple, les SUBROUTINES principales qui sont impliquées dans le calcul d'une séquence de cristallisation.

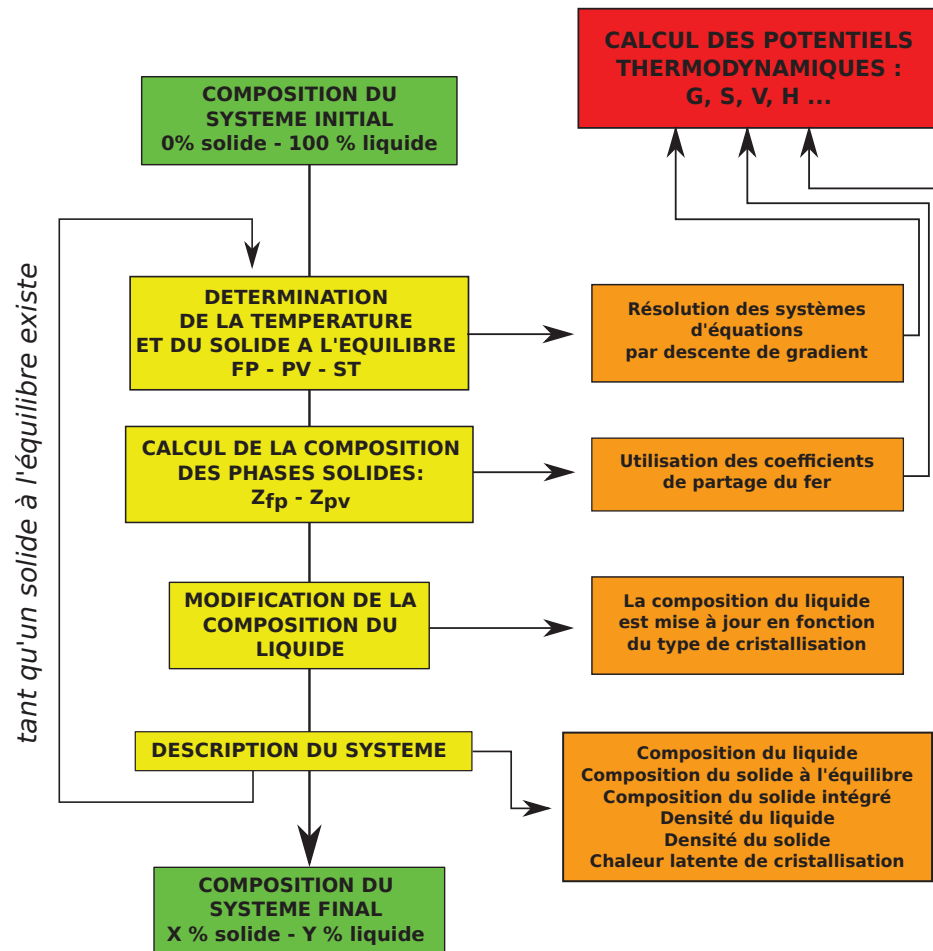


FIGURE 2.20 – Schéma du code numérique de cristallisation.

2.6 Résultats

Les résultats issus de ce chapitre de thèse sont présentés à travers l'article "*Thermodynamics of the MgO-FeO-SiO₂ system : Application to a cristallizing Earth's magma ocean*" accepté par la revue *Journal of Geophysical Research : Solid Earth* le 30 juillet 2015.

RESEARCH ARTICLE

10.1002/2015JB011929

Key Points:

- We construct a thermodynamic database for solid and liquid silicates at HP/HT
- We compute crystallization sequences of simplified peridotite composition
- We show that a gravitationally stable melt layer at the CMB should form

Correspondence to:

C.-E. Boukaré,
charles_boukare@hotmail.fr

Citation:

Boukaré, C.-E., Y. Ricard, and G. Fiquet (2015), Thermodynamics of the MgO-FeO-SiO₂ system up to 140 GPa: Application to the crystallization of Earth's magma ocean, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 120, doi:10.1002/2015JB011929.

Received 5 FEB 2015

Accepted 30 JUL 2015

Accepted article online 4 AUG 2015

Thermodynamics of the MgO-FeO-SiO₂ system up to 140 GPa: Application to the crystallization of Earth's magma ocean

C.-E. Boukaré¹, Y. Ricard¹, and G. Fiquet²
¹Laboratoire de Géologie de Lyon, Université de Lyon, CNRS UMR 5276, Lyon, France, ²Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, Sorbonne Universités - Pierre et Marie Curie University, CNRS UMR 7590, Paris, France

Abstract At the end of Earth's accretion and after the core-mantle segregation, the existence of a basal magma ocean at the top of the core-mantle boundary (CMB) depends on the physical properties of mantle materials at relevant pressure and temperature. Present-day deep mantle structures such as ultralow-velocity zones and low-shear velocity provinces might be directly linked to the still ongoing crystallization of a primordial magma ocean. We provide the first steps toward a self-consistent thermodynamic model of magma ocean crystallization at high pressure. We build a solid-liquid thermodynamic database for silicates in the MgO-FeO-SiO₂ system from 20 GPa to 140 GPa. We use already published chemical potentials for solids, liquid MgO, and SiO₂. We derive standard state chemical potential for liquid FeO and mixing relations from various indirect observations. Using this database, we compute the ternary phase diagram in the MgO-FeO-SiO₂ system as a function of temperature and pressure. We confirm that the melt is lighter than the solid of same composition for all mantle conditions but at thermodynamic equilibrium, the iron-rich liquid is denser than the solid in the deep mantle. We compute a whole fractional crystallization sequence of the mantle and show that an iron-rich and fusible layer should be left above the CMB at the end of the crystallization.

1. Introduction

In Hadean times, giant impactors of the size of the Moon may have significantly melted the early Earth [Benz and Cameron, 1990; Tonks and Melosh, 1993; Weidenschilling et al., 1997]. The segregation of the core was also likely associated with the melting of the deep mantle [Ricard et al., 2005]. Large low-shear velocity provinces (LLSVPs) have been suggested to be indicative of chemical anomalies related to the crystallization sequence of the mantle [Labrosse et al., 2007; McNamara and Zhong, 2005]. Currently, seismic observations of ultralow-velocity zones (ULVZs) raise the question of the existence of partially molten regions in the present lower mantle [Garnero et al., 1998]. The nature of mantle phases both at solidus and liquidus represents therefore a key part in the understanding of the dynamics of the deep mantle.

One of the most important issue regarding the chemistry of the deep mantle is the partitioning of iron. Iron plays indeed a key role in the buoyancy and in the elastic properties of mantle phases, thus affecting the interpretation of seismic observations. In the last decade, a number of researchers have sought to determine the iron partition coefficient between solid phases [Kobayashi et al., 2005; Murakami et al., 2005; Auzende et al., 2008; Irifune et al., 2010]. Recently, iron partition measurements between melt and solid [Nomura et al., 2011; Andrault et al., 2012; Tatenko et al., 2014] revealed that iron goes preferentially into the melt. Moreover, Stixrude and Karki [2005] and Stixrude et al. [2009] pointed out that silicate melt exhibits larger uncompressibilities than solid mantle phases hence suggesting the occurrence of a solid-liquid density crossover at depth. Labrosse et al. [2007] proposed a scenario of the deep mantle long-term evolution where fractional crystallization generated a stable dense layer of melt at the base of the mantle whose relics are the present ULVZs.

Numerous studies have attempted to confirm the existence of a density inversion between crystal and melt [Ohtani, 1983; Funamori and Sato, 2010; Thomas et al., 2012; Sanloup et al., 2013] which is a crucial point in Labrosse et al.'s [2007] scenario. So far, however, there is no self-consistent description of silicate melt crystallization at temperature and pressure relevant for the deep mantle. The effects of fractional crystallization on crystal-melt density contrast are still poorly constrained.

The aim of this study is to establish self-consistent phase relations in the solid-liquid ternary system MgO-FeO-SiO₂. Starting from standard state chemical potential of *DeKoker et al.* [2013], iron partition coefficient measurements between melt and solids [*Nomura et al.*, 2011; *Andrault et al.*, 2012] and the melting curve of FeO [*Fischer and Campbell*, 2010], we build solid-liquid phase diagrams in the system MgO-FeO-SiO₂ up to 140 GPa. We then discuss a preliminary model of the crystallization of primordial Earth magma ocean.

2. Thermodynamic Model

We consider here eight species distributed in four phases, a liquid phase containing the oxides (MgO)_l, (FeO)_l, and (SiO₂)_l, and three solid phases: a bridgmanite phase (perovskite structure with magnesium and iron end-members, MgSiO₃ and FeSiO₃), a ferropericlase phase (containing periclase (MgO)_s and wüstite (FeO)_s), and stishovite (SiO₂)_s. The postperovskite phase [*Murakami et al.*, 2004], only present at relatively low temperature, should not appear at the melting conditions that we consider. MgSiO₃ bridgmanite has indeed been shown to be the solid at liquidus in experiments carried out on peridotite composition at 140 GPa [*Fiquet et al.*, 2010].

The determination of the phases and compositions present at given pressure P and temperature T conditions can then be obtained by Gibbs minimization once the thermodynamic parameters and mixing properties of all end-members are defined.

2.1. Reference Potentials

In this study, all solid standard state chemical potential are taken from *Stixrude and Lithgow-Bertelloni* [2005] except for the equation of state of wüstite [*Fischer et al.*, 2011] (the nonstoichiometry of (FeO)_s is neglected in this study). We follow *DeKoker et al.* [2013] for liquid standard state chemical potential of (MgO)_l and (SiO₂)_l. The fifth-order equation of state of molten (SiO₂)_l accounts for pressure-induced structural changes in silicate melts [*Sanloup et al.*, 2013; *De Koker and Stixrude*, 2009]. By comparison, the standard state chemical potential of (FeO)_l liquid is still poorly known.

2.2. Chemical Potential of Liquid FeO

Up to now, description from first principles of strongly electronic correlated material such as iron-rich compounds remains challenging [*Cococcioni and de Gironcoli*, 2005]. We propose here to determine an effective standard chemical potential for (FeO)_l starting from a relatively simple equation of state. Taking into account the limited amount of observations available for (FeO)_l, we start from the Murnaghan expression [*Murnaghan*, 1951]

$$\frac{\rho_0}{\rho} \approx \left(1 + n \frac{P}{K_0^T} \right)^{-\frac{1}{n}} \quad (1)$$

as the density ρ is mostly a function of the pressure P . In this equation, ρ_0 is the density at zero pressure, K_0^T is the isothermal incompressibility at reference conditions, and n is an exponent of order 3. To account for the minor effect of temperature T , we choose a linear correction:

$$\frac{\rho_0}{\rho} = \left(1 + n \frac{P}{K_0^T} \right)^{-\frac{1}{n}} + A(P)\alpha_0(T - T_0) \quad (2)$$

where $A(P)$ is a yet unknown nondimensional function of P and T_0 is the reference temperature at which thermal expansivity is α_0 . We assume, as what is usually done with solid EOS [*Anderson*, 1979] that

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho = \alpha_0 K_0^T \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{1-q} \quad (3)$$

where the exponent q , likely negative for fluids [*Boehler and Ramakrishnan*, 1980], controls the variations of the Gruneisen parameter with density. This equation using (2) constrains $A(P)$ and leads to the semi-empirical EOS

$$\frac{\rho_0}{\rho} = \left(1 + n \frac{P}{K_0^T} \right)^{-\frac{1}{n}} + \left(1 + n \frac{P}{K_0^T} \right)^{-\frac{n+q}{n}} \alpha_0(T - T_0) \quad (4)$$

The shape of this last equation is certainly arbitrary. With extensive laboratory data, we could have used a more complex formalism [e.g., *Ghiorso, 2004*]. However, it is a simple, mathematically well behaved equation, with only five parameters (ρ_0 , α_0 , K_0^T , q , and n). We verified that this EOS gives a perfect fit to the densities that *DeKoker et al. [2013]* computed for $(\text{MgO})_l$ from 0 to 140 GPa and for $(\text{SiO}_2)_l$ from 30 to 140 GPa (a more complex EOS would be needed the fit of $(\text{SiO}_2)_l$ densities from 0 to 140 GPa). From the Maxwell relation $\partial(1/\rho)/\partial T|_P = -\partial S/\partial P|_T$, we can derive the pressure dependence of the entropy according to (4), and we choose as a general entropy parametrization:

$$S = S_0 + C_0 \log \frac{T}{T_0} + C_1(T - T_0) + \frac{\alpha_0 K_0}{\rho_0 q} \left(1 + n \frac{P}{K_0^T} \right)^{-\frac{q}{n}} \quad (5)$$

where S_0 is a reference entropy and where the heat capacity C_p varies linearly with T , $C_p = C_0 + C_1 T$. Finally, we obtain an expression for the reference potential by using

$$d\mu^0 = \frac{1}{\rho} dP - SdT \quad (6)$$

which is

$$\begin{aligned} \mu^0 = G_0 - S_0(T - T_0) - C_0 \left(T \log \left(\frac{T}{T_0} \right) - (T - T_0) \right) - \frac{C_1}{2} (T - T_0)^2 \\ - \frac{\alpha_0 K_0^T}{\rho_0 q} \left(1 + n \frac{P}{K_0^T} \right)^{-\frac{q}{n}} (T - T_0) + \frac{K_0^T}{\rho_0(n-1)} \left(1 + n \frac{P}{K_0^T} \right)^{1-\frac{1}{n}} \end{aligned} \quad (7)$$

where G_0 is another integration constant.

2.3. Mixing Model

The chemical potential of each end-member i in a solid or liquid solution is given by

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \log a_i \quad (8)$$

where a_i is the activity. For simplicity, the solid solutions are considered here ideal with $a_i = Z_i$, where Z_i is the molar proportion of the Mg end-member in the ferropericlase or bridgmanite phases. We define n_i as the molar abundance of species i in the solid, and the proportions of Mg in the two solid solutions are therefore

$$\begin{aligned} Z_{fp} &= \frac{n_{(\text{MgO})_s}}{n_{(\text{MgO})_s} + n_{(\text{FeO})_s}} \\ Z_{pv} &= \frac{n_{(\text{MgSiO}_3)_s}}{n_{(\text{MgSiO}_3)_s} + n_{(\text{FeSiO}_3)_s}} \end{aligned} \quad (9)$$

The activities of the oxides in the liquid are more complex and expressed as $a_i = \gamma_i x_i$, where x_i stands for the molar proportions in the liquid phase

$$\begin{aligned} x_1 = x_{(\text{MgO})_l} &= \frac{n_{(\text{MgO})_l}}{n_{(\text{MgO})_l} + n_{(\text{FeO})_l} + n_{(\text{SiO}_2)_l}} \\ x_2 = x_{(\text{FeO})_l} &= \frac{n_{(\text{FeO})_l}}{n_{(\text{MgO})_l} + n_{(\text{FeO})_l} + n_{(\text{SiO}_2)_l}} \\ x_3 = x_{(\text{SiO}_2)_l} &= \frac{n_{(\text{SiO}_2)_l}}{n_{(\text{MgO})_l} + n_{(\text{FeO})_l} + n_{(\text{SiO}_2)_l}} \end{aligned} \quad (10)$$

and where the nonideality coefficients γ_i are described using ternary Margules expansions [*Spear, 1993; Helffrich and Wood, 1989*]. According to the scarcity of available activity measurements in the MgO-FeO-SiO₂ liquid system, we assume a regular symmetric solution model although *DeKoker et al. [2013]* suggests that

nonsymmetric Margules parameters might be slightly more appropriate in the MgO-SiO₂ system. We also consider the mixing between (MgO)_l and (FeO)_l as ideal. With these assumptions, our mixing model must only depend on two functions W_{13} and W_{23} :

$$\begin{aligned} RT \log \gamma_1 &= ((1 - x_1)W_{13} - x_2W_{23})x_3 \\ RT \log \gamma_2 &= (-x_1W_{13} + (1 - x_2)W_{23})x_3 \\ RT \log \gamma_3 &= (x_1W_{13} + x_2W_{23})(x_1 + x_2) \end{aligned} \quad (11)$$

The subscript “13” stands for (MgO)_l-(SiO₂)_l and “23” for (FeO)_l-(SiO₂)_l. Each Margules parameter is a function of pressure and temperature. The Margules parameters for (MgO)_l-(SiO₂)_l can be fitted from *DeKoker et al.* [2013]. For (FeO)_l-(SiO₂)_l we assume a simple case where,

$$W_{23} = W_0 + V_1(P - P_0) - S_1(T - T_0) \quad (12)$$

with $P_0 = 20$ GPa and $T_0 = 1500$ K and where the excess volume and entropy, V_1 and S_1 , are constant.

2.4. Building a Self-Consistent Thermodynamic Database Using Experiments

2.4.1. Observations

In principle, the knowledge of the reference potentials and activities completely determines the behavior upon melting. The (FeO)_l thermodynamic database is, however, largely uncertain and controlled in our model by as much as 12 parameters (nine thermodynamic parameters for liquid FeO: G_0 , S_0 , C_0 , C_1 , α_0 , ρ_0 , K_0^T , n , and q , see (7), and three parameters for the mixing relation: W_0 , V_1 , and S_1 , see (12)). We constrain these parameters using various observations:

1. The melting curve of wüstite has been measured by *Fischer and Campbell* [2010]. This observation constrains the reference potential of (FeO)_l, $\mu_{(\text{FeO})_l}^0$, along the $P(T)$ melting curve and its relative value with respect to $\mu_{(\text{FeO})_s}^0$ in the P - T space.
2. The density of liquid Fe₂SiO₄ has been measured by *Thomas et al.* [2012] using shock wave experiments and confirmed by molecular dynamics simulations of *Ramo and Stixrude* [2014]. This observation constrains the EoS of (FeO)_l and the Margules pressure derivative related to the mixing of (FeO)_l with (SiO₂)_l, i.e., the excess mixing volume.
3. The Mg/Fe partitioning between melt and bridgmanite

$$K_{pv} = \frac{x_1/x_2}{Z_{pv}/(1 - Z_{pv})} \quad (13)$$

has been measured by a number of experimentalists [*Nomura et al.*, 2011; *Tateno et al.*, 2014]. We use also Mg/Fe partitioning coefficient between melt and ferropericlase measured up to 35 GPa [*Katsura and Ito*, 1996; *Ohtani et al.*, 1998; *Nomura et al.*, 2011]

$$K_{fp} = \frac{x_1/x_2}{Z_{fp}/(1 - Z_{fp})} \quad (14)$$

The partitioning K_{fp} and K_{pv} , when both bridgmanite and ferropericlase coexist at chemical equilibrium, are related to the Mg/Fe partitioning K_d between the two solid phases,

$$K_d = \frac{Z_{fp}/(1 - Z_{fp})}{Z_{pv}/(1 - Z_{pv})} = \frac{K_{pv}}{K_{fp}} \quad (15)$$

The K_d depends neither on the chemical potential nor on the mixing relations of liquids but only on the thermodynamic properties of the solid phases. According to our database, it decreases from 0.5 to less than 0.1 throughout the lower mantle. Experimentally (and in our simulations) the solid phase in equilibrium with the melt is ferropericlase near the top of the lower mantle and bridgmanite above 30 GPa [*Ito et al.*, 2004; *Fiquet et al.*, 2010; *Nomura et al.*, 2011; *Tateno et al.*, 2014]. Therefore, near 30 GPa, K_{pv}/K_{fp} should be of order of 0.4.

So far, there has been little agreement on the experimental measurements of K_{fp} , K_{pv} , and K_d . Various issues have been raised to explain the inconsistencies in the observed K_d : differences of chemical analysis methods (electron microprobe versus analytical transmission electron microscopy), changes in the iron oxydation state

Table 1. Thermodynamic Properties of (MgO)_l, (SiO₂)_l, and (FeO)_l at 3000 K and Atmospheric Pressure

Parameters	(MgO) _l ^a	(SiO ₂) _l ^a	(FeO) _l (This Study)
M/ρ_0 (cm ³ mol ⁻¹)	16.15	26.2	18.48
K_0^T (GPa)	37.68	16.24	30.19
α_0 (10 ⁻⁵ K ⁻¹)	9.12	4.7 (12.1)	9.54
q	-0.55	-2.2	-0.97
n	3.09	3.92	3.26
C_p/nR	4.38	5.5	4.4

^aDe Koker and Stixrude [2009].

[McCammon, 1997], transitions of the iron spin state [Badro *et al.*, 2003; Auzende *et al.*, 2008], and the presence of aluminum [Murakami *et al.*, 2005]. The presence of aluminum should indeed favor the incorporation of iron into the bridgmanite. Since our thermodynamic model does not take into account aluminum, we try to match the aluminum-free experiments.

It was also proposed that the differences between Al-free system (olivine-like) and Al-bearing system (pyrolitic and chondritic) explained the variations in the observed K_{pv} . However, both Nomura *et al.* [2011] (in Al-free systems) and Tateno *et al.* [2014] (in Al-bearing system) have observed similar Mg/Fe distributions between melt and bridgmanite, as low as 0.08 at very high pressure (above 60 GPa). We show later that in a close system, the compositions of the liquid and solid in equilibrium, and therefore, the computed Mg/Fe distributions vary with the proportion of melt. As it is difficult from the published experimental values to know exactly the proportion of liquid (and to know precisely the local temperature) we assume that the observed K_{pv} are bracketed by the partitionings that we can compute at the onset of fusion and close to the liquidus.

The difference in the observed K_{pv} might be due to the fact that the observations are done at different conditions between liquidus and solidus. Notice also that Andrault *et al.* [2012] reported partitioning values for iron between solid and melt

$$D = Z_{\text{FeO}/x_2}, \quad (16)$$

i.e., the proportion of iron in the solid, Z_{FeO} (whatever the solid is ferropericlase, bridgmanite, or both) divided by the proportion of iron in the liquid. Near the onset of crystallization, when the bridgmanite phase is at equilibrium $Z_{\text{FeO}} = (1 - Z_{pv})$, and $D = K_{pv}(Z_{pv}/x_1)$ must be larger than K_{pv} as there is more Mg in the solid than in the melt (i.e., $Z_{pv}/x_1 > 1$). Later during crystallization, solid oxides are formed, and as they are richer in iron than bridgmanite, D increases furthermore compared to K_{pv} . The differences between the values reported by Andrault *et al.* [2012] and by Tateno *et al.* [2014] are only related to the differences in the definition of the iron partitioning (D versus K_{pv}), and we will see that they both agree with our predictions.

Finally, we do not constrain our model by the solidus or liquidus that have been measured for peridotite [Fiquet *et al.*, 2010], chondrite [Andrault *et al.*, 2011], and MORB [Andrault *et al.*, 2014]. The composition of MORB is indeed too far from the MgO-FeO-SiO₂ domain and cannot be used. Elements such as Al or Ca might have significant effects on melting curves. Our calculated liquidus and solidus temperatures in the MgO-FeO-SiO₂

Table 2. Mixing Parameters

Parameters	W_{1-3} ^a	W_{2-3} (This Study)
W_0 (kJ mol ⁻¹)	-125	-45.2
V_1 (cm ³ mol ⁻¹)	0.088	0.19
S_1 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	30.0	-
S_2 (10 ⁻³ J K ⁻² mol ⁻¹)	17.0	-

^aDeKoker *et al.* [2013]; it includes a term in $S_2(T - T_0)^2$.

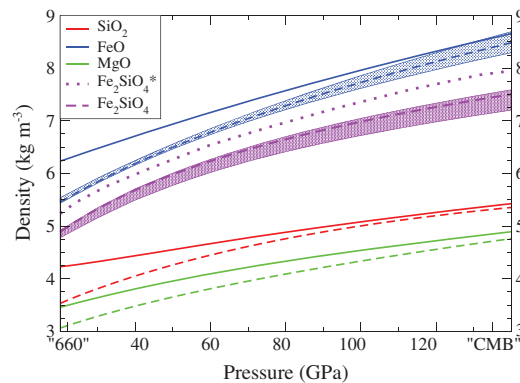


Figure 1. Densities of MgO, FeO, and SiO₂ computed along their respective melting curve presented in Figure 2 (dashed for liquids, solid for solids). The density of Fe₂SiO₄ melt predicted by our model (dashed purple) is computed using the volume contribution of the mixing relations (i.e., nonideal mixing model). The predictions of *Thomas et al.* [2012] based on shock experiments are also depicted (purple dotted line). The shadings depicts the estimated uncertainties.

ble above its melting curves and not below by imposing $(\mu_{(\text{FeO})_s}^0 - \mu_{(\text{FeO})_l}^0) / |\mu_{(\text{FeO})_s}^0 - \mu_{(\text{FeO})_l}^0|$ to be 1 above and -1 below the melting curve.

The forward model g expresses the procedure of computing the data, $d = g(p)$, from the parameters p of our thermodynamic model. We determine the best set of parameters by minimizing the following misfit function:

$$M(p) = [d_0 - g(p)]^t C_{d_0 d_0}^{-1} [d_0 - g(p)] + [p - p_0]^t C_{p_0 p_0}^{-1} [p - p_0] \quad (17)$$

Therefore, we try to fit the observations within their uncertainties ($C_{d_0 d_0}$ is a diagonal matrix containing the square of the data uncertainties), with parameters close to an a priori set within some uncertainties ($C_{p_0 p_0}$ is a diagonal matrix containing the square of the parameter uncertainties). Clearly this inversion problem is both overdetermined (we cannot fit all the data together as they are often contradictory) and underdetermined (some parameters are mostly controlled by their a priori values). The inverted parameters are, however, a reasonable set of self-consistent values that can be derived from experiments. Corresponding uncertainties can also be computed from the posteriori covariance matrix.

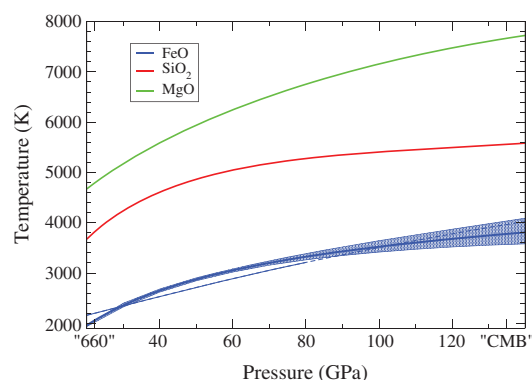


Figure 2. Melting curves of pure end-members MgO, SiO₂, and FeO. For the two first oxides we use the parameters of *De Koker and Stixrude* [2009]. The melting curve of FeO with uncertainties is the result of our parameter inversion. It compares closely to the melting curve of *Fischer and Campbell* [2010] (blue thin line) that they extrapolated to the CMB (dashed blue line).

system are thus independent of experimental observations that we will use to check the quality of our predictions a posteriori.

2.4.2. Parameter Selection

From this set of experimental measurements, we can thus formulate an inverse problem in order to extract the unknown thermodynamical parameters of our model [*Ghiorso et al.*, 1983]. In this study, the inversion is achieved by a generalized inverse method [*Tarantola and Valette*, 1982].

The thermodynamic parameters (G_0 , S_0 , C_0 , C_1 , α_0 , ρ_0 , K_0^T , n , and q for (FeO)_i; W_0 , V_1 , and S_1 for the mixing relation) are the model parameters (the vector p). The data vector d_0 consists of the values of (i) iron partition coefficients between melt and bridgmanite, (ii) iron partition coefficients between melt and ferropericlasite, (iii) the density of (Fe₂SiO₄)_i and (iv) the chemical potential of wüstite on its melting curve. We ensure that melt is stable

above its melting curves and not below by imposing $(\mu_{(\text{FeO})_s}^0 - \mu_{(\text{FeO})_l}^0) / |\mu_{(\text{FeO})_s}^0 - \mu_{(\text{FeO})_l}^0|$ to be 1 above and -1 below the melting curve.

The forward model g expresses the procedure of computing the data, $d = g(p)$, from the parameters p of our thermodynamic model. We determine the best set of parameters by minimizing the following misfit function:

$$M(p) = [d_0 - g(p)]^t C_{d_0 d_0}^{-1} [d_0 - g(p)] + [p - p_0]^t C_{p_0 p_0}^{-1} [p - p_0] \quad (17)$$

Therefore, we try to fit the observations within their uncertainties ($C_{d_0 d_0}$ is a diagonal matrix containing the square of the data uncertainties), with parameters close to an a priori set within some uncertainties ($C_{p_0 p_0}$ is a diagonal matrix containing the square of the parameter uncertainties). Clearly this inversion problem is both overdetermined (we cannot fit all the data together as they are often contradictory) and underdetermined (some parameters are mostly controlled by their a priori values). The inverted parameters are, however, a reasonable set of self-consistent values that can be derived from experiments. Corresponding uncertainties can also be computed from the posteriori covariance matrix.

2.5. Results

The minimum of the misfit (17) is attained for the 12 parameters shown in Tables 1 and 2. It appears that adding higher orders of Margules parameters (e.g., in T^2 or P^2) does not improve the fit.

The molar volume of (FeO)_i is slightly larger than that of (MgO)_i which is also the case when the properties of the solid counterparts are considered [*Mattern et al.*, 2005]. The Gruneisen q is negative which is normal for fluids [*Boehler and Ramakrishnan*, 1980]. The other parameters are predicted in between those for (MgO)_i and (SiO₂)_i.

We show in Figure 1 the density of the solid end-members (MgO)_s, (FeO)_s, and (SiO₂)_s (green, blue, and red curves, respectively) compared to their associated liquids. These

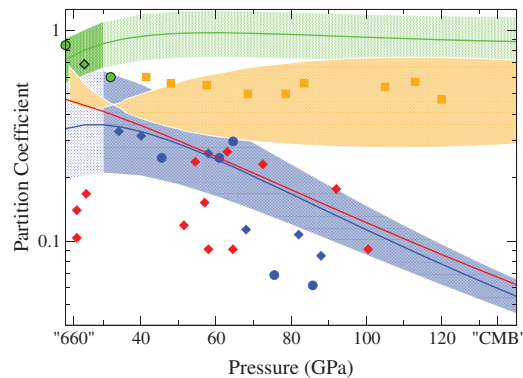


Figure 3. Red: observations [Auzende *et al.*, 2008; Kobayashi *et al.*, 2005] and predictions of K_d (bridgmanite-ferropericlasite Mg/Fe partitioning). Green: observations [Ohtani *et al.*, 1998; Nomura *et al.*, 2011] and prediction of K_{fp} (melt-ferropericlasite Mg/Fe partitioning). Blue: observations [Tateno *et al.*, 2014; Nomura *et al.*, 2011] and prediction of K_{pv} (melt-bridgmanite Mg/Fe partitioning). The shadings represent the possible variations of the partitioning from solidus to liquidus. The solid phase in equilibrium with the melt is ferropericlasite below 30 GPa, bridgmanite above. The observations of K_{fp} above 30 GPa or of K_{pv} below 30 GPa would require to analyze the composition of the solid. The orange squares and the associated shading are the observations [Andrault *et al.*, 2012] and prediction of the ratio D between the iron proportions in solid and liquid.

dashed line of Figure 2) remains significantly lighter than that of Thomas *et al.* [2012] (purple dotted line) along a 10 K GPa⁻¹ geotherm. This seems contradictory with the fact that along Hugoniot paths, the molecular dynamics simulations of Ramo and Stixrude [2014] are said to be in good agreement with the shock experiments of Thomas *et al.* [2012]. Even using large Margules, our model has difficulties in predicting a $(\text{Fe}_2\text{SiO}_4)_l$ with a density close to that of $(\text{FeO})_l$. Other publications have already pointed out that shock experiments seem difficult to interpret during phase transition [Wakabayashi *et al.*, 2014].

The melting temperature of FeO (thick blue line in Figure 2) is in reasonable agreement with the observations of Fischer and Campbell [2010] (based on experiments at pressures lower than 80 GPa, thin blue line, extrapolated to the core-mantle boundary (CMB), dashed blue line) but has a larger curvature with pressure. The blue shading indicates the uncertainties that we estimate assuming that the chemical potential of $(\text{FeO})_s$ is exactly known.

The various observed and predicted partitioning coefficients are reported in Figure 3 (green for K_{fp} , blue for K_{pv} , orange for D , and red for K_d). The shadings represent the possible variations of the computed coefficients between liquidus and solidus. The change of the phase appearing at liquidus, observed around 30 GPa for peridotite and olivine composition [Ito *et al.*, 2004; Fiquet *et al.*, 2010; Nomura *et al.*, 2011; Tateno *et al.*, 2007] is indicated by a change in the shading intensity; K_{fp} cannot be measured at high pressure, and K_{pv} cannot be measured at low pressure. The Mg/Fe distribution between melt and ferropericlasite, K_{fp} (green), remains about 1 in the lower mantle. Since the relation $K_d = K_{pv}/K_{fp}$ is verified in our model, this is consistent with the fact that the experimental values of K_d (red) are very close to those of K_{pv} (blue). Our model predicts that Mg/Fe distribution between melt and bridgmanite, K_{pv} , decreases from 0.35 at 20 GPa to 0.06 at 140 GPa. Although a possible step as been suggested between 60 and 80 GPa [Tateno *et al.*, 2014; Nomura *et al.*, 2011], our prediction is in rather good agreement with the experimental data according to the limited number of chemical species of our model. The observations of D [Andrault *et al.*, 2012] (orange) which are rather well fitted do not evidence any discontinuity in K_{pv} . If a K_{pv} drop due to the iron spin crossover [Nomura *et al.*, 2011] or due to a change of the location of the Al^{3+} from B-site to A-site in bridgmanite [Tateno *et al.*, 2014] were confirmed, a more detailed thermodynamic database would be necessary.

With our model, it does not seem possible to reconcile the melting curve of wüstite and the Mg/Fe distributions K_{pv} , K_{fp} , and K_d with the density of $(\text{Fe}_2\text{SiO}_4)_l$ estimated from shock experiments. Liquid Fe_2SiO_4 could be

densities are computed along the melting curves (Figure 2) of the respective species. De Koker and Stixrude [2009] have reported that $(\text{MgO})_l$ and $(\text{SiO}_2)_l$ remain less dense compared to their isochemical solids from the “660” discontinuity to the core-mantle boundary. This latter is consistent with the positive derivative of the melting curve. Indeed, the sign of the Clapeyron slope $dT/dP = \Delta V_{L-S}/\Delta S_{L-S}$ is determined by the sign of liquid-solid volume change ΔV_{L-S} , assuming a positive liquid-solid entropy change ΔS_{L-S} [Funamori and Sato, 2010]. Therefore, it seems unlikely that $(\text{FeO})_l$ could become denser than its solid counterpart according to the melting curve of wüstite, and this is indeed the case for our predictions in Figure 1.

Our prediction for the density of $(\text{FeO})_l$ (blue dashed line) is in good agreement with recent calculations [Ramo and Stixrude, 2014]. The blue shading depicts the uncertainties that our inversion predicts. However, our liquid Fe_2SiO_4 (purple

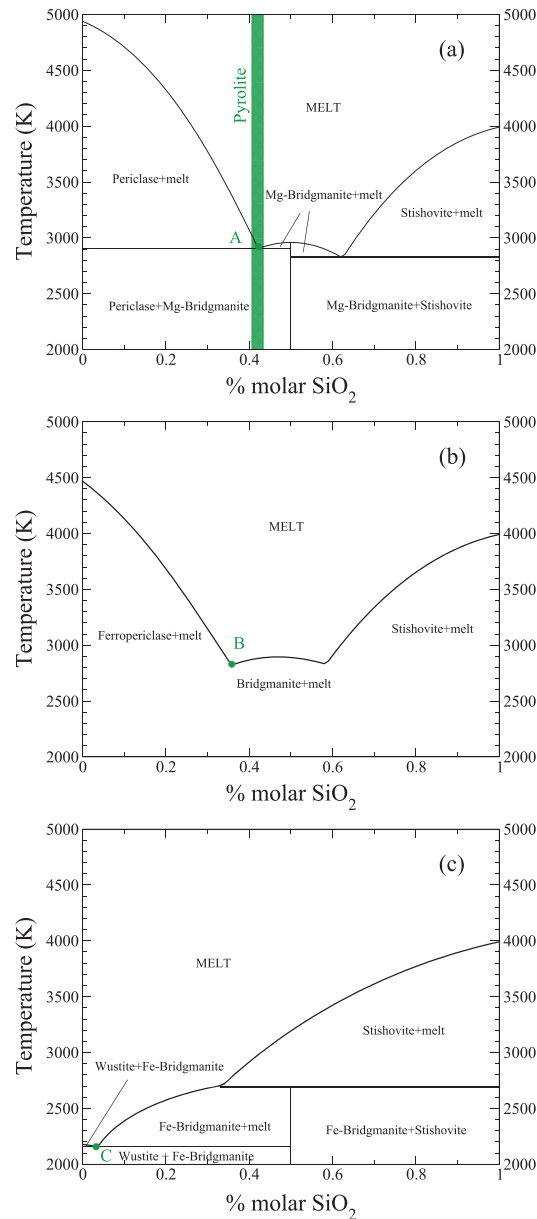


Figure 4. Binary joints in MgO-FeO-SiO₂ at 25 GPa. (a) MgO-SiO₂ joint. We reproduce the two eutectics points predicted by *DeKoker et al.* [2013]. Pyrolytic composition is very close to periclase-bridgmanite eutectic, point A. (b) Mg_{0.7}Fe_{0.3}-SiO₂ binary joint. This binary joint corresponds to the Alkemade line of Mg/Fe ratio of 7/3 (see Figure 6). The point B depicts the melt composition at the onset of fractional melting. (c) FeO-SiO₂ joint. We predict a eutectic and a peritectic point near 35% molar SiO₂. The point C depicts the melt composition at the end of fractional crystallization.

see Figure 4a, reproduces the positions of the two eutectic points on the MgO-SiO₂ joint computed by *DeKoker et al.* [2013]. For a pyrolytic SiO₂ content, crystallization of ferropericlase occurs very close to the ferropericlase-bridgmanite eutectic. On the FeO-SiO₂ joint (Figure 4c), we predict a eutectic point with a temperature very close to the melting temperature of FeO and a peritectic point near 35% molar SiO₂. For the intermediate composition (Figure 4b) we only report the liquidus. It is indeed confusing to discuss a ternary diagram with solid solution using a binary representation; the solid which appears at liquidus is depleted in

made denser (i) by increasing the density of (FeO)_l but this would flatten the Clapeyron slope of wüstite and decrease its melting temperature unrealistically or (ii) by adding a negative mixing volume which would stabilize the iron in the liquid phase at high pressure, thus lowering drastically the Mg/Fe distribution between melt and solids (typically below 0.001, much below what is observed). In this study, we choose to respect the wüstite melting curve and the Mg/Fe partitioning between melt and bridgmanite.

2.5.1. Ternary Phase Diagram

The ternary phase diagram in the system MgO-FeO-SiO₂ is determined by solving (18)–(20) which return, respectively, the liquidus conditions depending on the incipient solid phases at equilibrium: ferropericlase, bridgmanite, and stishovite. For these three scenarios, the solid-liquid thermodynamic equilibrium can be written as follows:

1. Liquid in equilibrium with oxide.

$$\begin{cases} \mu_{(\text{MgO})_s}^0 + RT \log(Z_{fp}) = \\ \mu_{(\text{MgO})_l}^0 + RT \log(\gamma_1 x_1) \\ \mu_{(\text{FeO})_s}^0 + RT \log(1 - Z_{fp}) = \\ \mu_{(\text{FeO})_l}^0 + RT \log(\gamma_2 x_2) \end{cases} \quad (18)$$

2. Liquid in equilibrium with bridgmanite.

$$\begin{cases} \mu_{(\text{MgSiO}_3)_s}^0 + RT \log(Z_{pv}) = \mu_{(\text{MgO})_l}^0 + \\ RT \log(\gamma_1 x_1) + \mu_{(\text{SiO}_2)_l}^0 + RT \log(\gamma_3 x_3) \\ \mu_{(\text{FeSiO}_3)_s}^0 + RT \log(1 - Z_{pv}) = \mu_{(\text{FeO})_l}^0 + \\ RT \log(\gamma_2 x_2) + \mu_{(\text{SiO}_2)_l}^0 + RT \log(\gamma_3 x_3) \end{cases} \quad (19)$$

3. Liquid in equilibrium with stishovite.

$$\mu_{(\text{SiO}_2)_s}^0 = \mu_{(\text{SiO}_2)_l}^0 + RT \log(\gamma_3 x_3) \quad (20)$$

where μ_i^0 is the standard state chemical potential of the pure end-member i and γ_i the activity coefficient of the species i .

Figure 4 depicts the phase diagrams computed at low pressure (25 GPa) along the binary joints MgO-SiO₂ (a), (Mg_{0.7}Fe_{0.3}) O-SiO₂ (b), and FeO-SiO₂ (c). Our model,

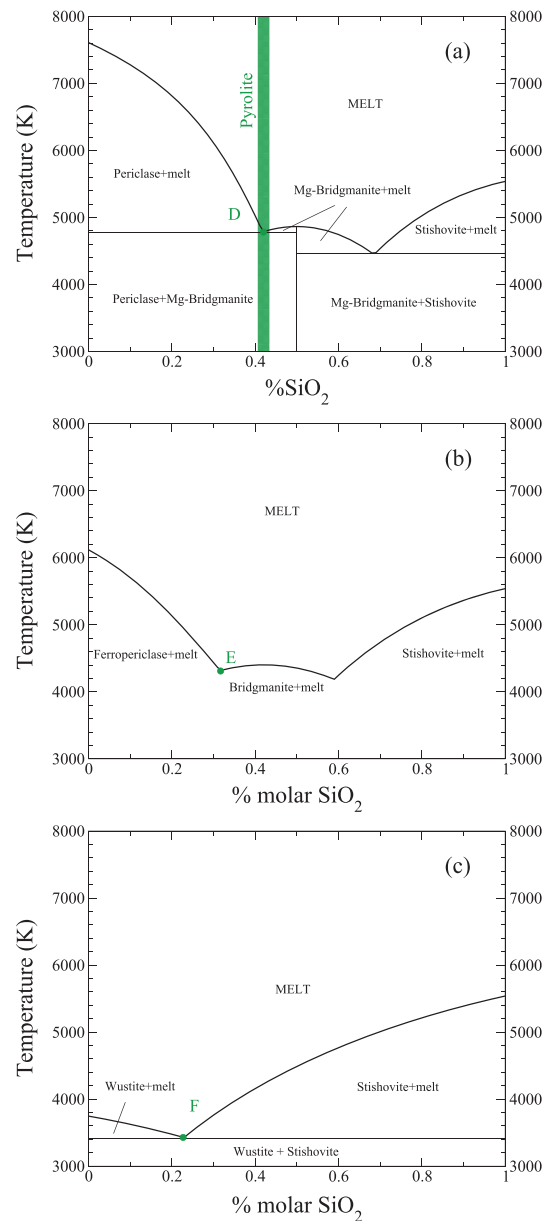


Figure 5. Same as Figure 4 but at 130 GPa. (a) MgO-SiO₂ joint. (b) Mg_{0.5}Fe_{0.5}-SiO₂ binary joint. This binary joint corresponds to the Alkemade line of Mg/Fe ratio of 1 (see Figure 6). The point E depicts the melt composition at the onset of fractional melting. (c) FeO-SiO₂ joint. At 130 GPa, we predict only one eutectic point. The point F depicts the melt composition at the end of fractional crystallization.

divide a crystallization sequence into several parts: (i) a first solid appears at liquidus which modifies the liquid composition since the crystallization proceeds incongruently. The liquid composition evolves on the liquidus surface. (ii) As soon as the composition of the liquid reaches a cotectic, two solid phases crystallize simultaneously while the liquid evolves following the cotectic valley. And (iii) a global minimum is reached, and the rest of the solid crystallizes.

Note that this fractional crystallization sequence assumes that the new solid which is formed is in chemical equilibrium with the liquid. As the liquid composition evolves, the composition of the newly formed solid

iron and thus does not belong to the (Mg_{0.7}Fe_{0.3})O-SiO₂ joint as will be discussed below.

Figure 5 is similar to Figure 4, but near CMB pressure (130 GPa) and the middle diagram (Figure 4b) are now along the binary joint (Mg_{0.5}Fe_{0.5})O-SiO₂. The temperatures at liquidus are now much higher than at low pressure. We still predict two eutectic points on the MgO-SiO₂ joint (Figure 4a) but only one on the FeO-SiO₂ joint (Figure 4c).

The complete liquidus surfaces are depicted in ternary phase diagrams in Figure 6 at the low and high pressures in Figures 4 and 5. The color indicates the phase that crystallizes first (blue for ferropiclasite, green for bridgmanite, and red for stishovite). The contour lines indicate the temperature. At low pressure, eutectics on the MgO-SiO₂ joint are connected to eutectics on the FeO-SiO₂ joint by two cotectic valleys. These two cotectic valleys merge at high pressure to form a single eutectic on the FeO-SiO₂ joint. The two dotted lines correspond to the cross sections plotted in Figures 4b and 5b (such straight lines reaching the summit of a ternary diagram are called Alkemade lines).

An important feature of these phase diagrams is that the liquidus temperature decreases with the iron content (near the CMB, the minimum of liquidus, (4) in Figure 5, is, however, not exactly located along the FeO-SiO₂ joint). Evidently, this was expected from the low melting temperature of FeO compared to the other end-members. Since liquid composition evolves on these equilibrium surfaces during crystallization in the direction of the minima, our model confirms that magma are enriched in iron during crystallization.

2.5.2. Magma Crystallization Sequences

We can now use the phase diagram in the ternary system MgO-FeO-SiO₂ to compute crystallization sequences (fractional crystallization) of a deep magma ocean. We can

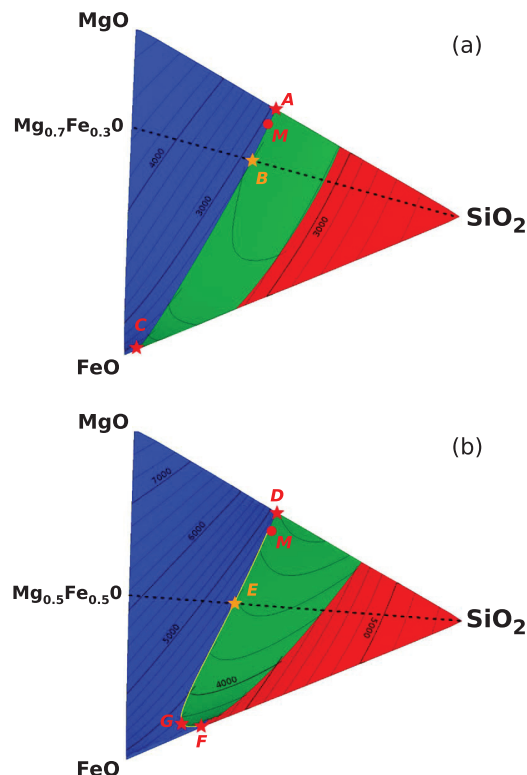


Figure 6. Ternary phase diagram in this system MgO-FeO-SiO₂ at (a) 25 GPa and (b) 130 GPa. Blue: ferroprecipitate crystallizes first. Green: bridgmanite crystallizes first. Red: stishovite crystallizes first. The thinner black lines are isotherms. The stars A–F correspond to the points in Figures 4 and 5. The Alkemade lines associated to the binary joints in Figures 4b and 5b are depicted in black dashed line. The melting path, starting from M (pyrolitic composition), is discussed later (see Figure 7).

must also evolve. The total solid that has been formed since the beginning of crystallization contains therefore compositional gradients. Its bulk composition must be distinguished from that of the solid at equilibrium. Compositional gradients can be maintained because diffusion time in solids is much longer than that of crystallization.

We plot in Figure 7 our prediction for the crystallization sequence at 130 GPa of a pyrolitic composition. The crystallization follows the yellow line in Figure 6b with a starting pyrolitic composition (point M in Figure 6b) very close to the cotectic. Bridgmanite is the solid appearing at liquidus (the composition of the solid at equilibrium, Figure 7c), shows clearly a first sequence at ≈ 4700 K, where solids close to pure Mg-bridgmanite are formed. The liquid enriched in (FeO)_l (Figure 7b) reaches rapidly the cotectic where ferroprecipitate (blue) and bridgmanite (green) are formed simultaneously (the proportion of the Fe and Mg end-members is depicted separately, but the two phases are solid solutions). The bridgmanite that crystallizes contains much less iron than the oxides (as iron prefers ferroprecipitate $K_{fp} \approx 1$ to bridgmanite $K_{pv} \approx 0.1$). The iron content of the liquid phase is maximum in point G, see Figure 6. The end of crys-

tallization of a very Fe rich liquid occurs at 3400 K. Most of the crystallization is achieved, however, within a few hundred degrees (Figure 7a). The bulk solid formed since the beginning of crystallization has a rather constant composition, 70% bridgmanite and 30% ferroprecipitate (Figure 7d).

2.5.3. Remarks on Mantle Melting

Note that the compositional paths and temperatures followed during mantle melting (fractional melting) are very different from those previously computed during fractional crystallization. During fractional crystallization, the last drop of liquid to crystallize contains basically no Mg and solidifies at very low temperature. For example, at 130 GPa, crystallization starts at 4800 K (point D in Figures 5a and 6b, neglecting the minor effect of a few % Fe) and ends up at 3400 K (point F in Figures 5c and 6b, neglecting this time, the minor effect of a few % Mg), i.e., occurs across a range of 1400 K. On the contrary, during the melting of the solid mantle, the first liquid that appears is moderately enriched in iron with a Mg/Fe ratio close to 1 (obtained again from equations (18) and (19), but solving for the melt composition, x_i , when the solid compositions, Z_{fp} and Z_{pv} , are known). This composition (see point E on the Alkemade line in Figures 5b and 6b) melts near 4300 K. The ongoing melting depletes the remaining solid in iron, and the last solid melts at a temperature of order 4800 K (near the point D in Figures 5a and 6b). The fractional melting at 130 GPa occurs therefore over a range of only 500 K. Similarly, at low pressure, 25 GPa, fractional crystallization starts near A and ends near C (see Figures 4 and 6a), with a temperature range of 750 K, but fractional melting starts with a first liquid drop with composition Mg/Fe ratio of $\approx 7/3$ (point B on the Alkemade line in Figures 4b and 6a) and ends again near A, with a temperature range of only ≈ 100 K. Since experimentalists proceed by increasing temperature until they observe melt, their solidus should correspond to the onset of fractional melting and be within a few hundreds Kelvin of the liquidus.

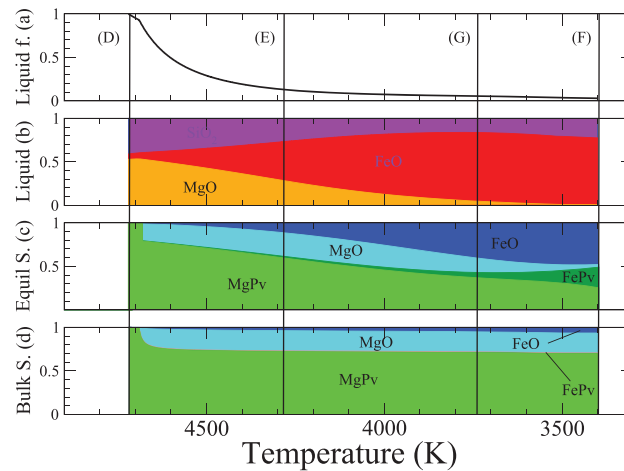


Figure 7. Crystallization sequence at 130 GPa of melt with pyrolitic composition: 53% MgO, 6% FeO, and 41% SiO₂. The crystallization path is depicted in yellow in Figure 5 starting at M. (a) Liquid fraction, (b) melt composition, (c) composition of the solid at equilibrium, and (d) composition of the bulk solid. The vertical lines correspond to points D–F in Figure 5.

3. Application to the Crystallization of Earth's Mantle

3.1. Solidus and Liquidus of the Mantle

We show in Figure 8 the melting curves computed for a bulk pyrolitic composition and the experimental melting curves of peridotite [Fiquet *et al.*, 2010], chondrite [Andrault *et al.*, 2011], and mid-ocean ridge basalt (MORB) [Andrault *et al.*, 2014]. The liquidus of a pyrolitic mantle is close to the eutectic temperatures proposed by Liebske and Frost [2012] for a mantle without iron. Our computed liquidus does not integrate highly refractory elements such as aluminum or calcium which may explain the higher liquidus of Fiquet *et al.* [2010]. On the contrary, it seems difficult to explain the low liquidus of Andrault *et al.* [2011]. According to our model, the end of fractional crystallization occurs at the minimum of the liquidus surface for a Mg-free liquid. This temperature (blue line with uncertainties related to those of μ_{FeO}^0) should therefore be always lower than the melting temperature of pure FeO (black line). During fractional melting, the onset of melting for a mantle composition (green line) is close to the liquidus, as proposed by Liebske and Frost [2012]. Experimental observations of solidus are in between the blue and green curves and should approach one of these curves depending on whether the experiment is sensible to the last or to the first drop of liquid. As experimentalists detect the onset of melting, their solidus should therefore correspond to our green line or plot slightly above (as it is difficult to measure a very low fraction of melt in high-pressure experiments). It is therefore surprising

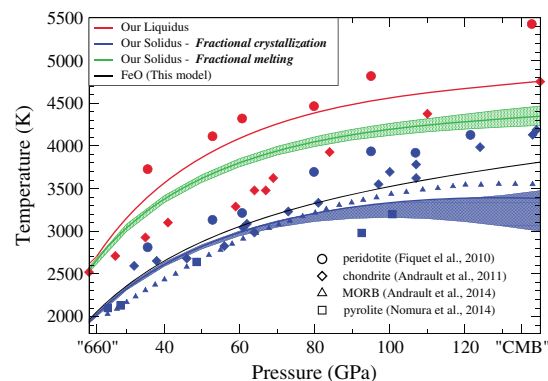


Figure 8. We show here our computed liquidus (red) and solidus (fractional melting in green and fractional crystallization in blue) curves compared to the results of Andrault *et al.* [2011, 2014], Nomura *et al.* [2014], and Fiquet *et al.* [2010].

that such a large temperature range between liquidus and solidus is estimated in these experimental reports. As far as crystallization of the mantle is concerned, the blue line is, however, the relevant calculation.

3.2. Gravitational Equilibrium Versus Thermochemical Equilibrium

In this paper, we assess self-consistently the effect of the two major contributions of solid-liquid density contrast, largely discussed during the past 30 years: (i) silicate melt have higher compressibility than their solid counterparts [Rigden *et al.*, 1984], and (ii) melt is enriched in iron due to the low values (< 1) of the liquid-solid Mg/Fe partitioning coefficients [Ohtani, 1983].

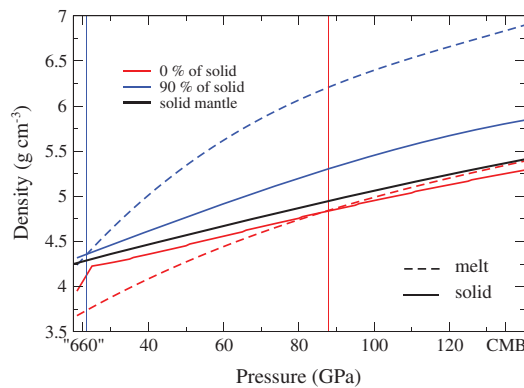


Figure 9. Densities of melt and solid depending on the solid fraction (0% or incipient crystallization, red, and 90%, blue). The initial melt is composed of 53% mol of MgO, 6% mol of FeO, and 41% mol of SiO₂. The melt (dashed red) is in equilibrium with the new formed crystal (solid red). As crystallization proceeds, the Fe-rich remaining liquid becomes very dense (dashed blue) and much denser than the solid at equilibrium (solid blue). The black dashed line represents the density of the total solid, at the end of the crystallization. The thin vertical lines indicate the pressures at which the liquid becomes denser than the solid at equilibrium.

We report in Figure 9 the densities of both solid and liquid at thermochemical equilibrium for different degrees of crystallization as function of pressure. We also show the density of the total solid (solid black) at the end of the crystallization which does not differ significantly from the solid that appears at liquidus (solid red). Previous studies [Stixrude and Karki, 2005; Mosenfelder et al., 2007, 2009] have revealed that Fe-free melt remains negatively buoyant compared to bridgmanite (or postperovskite) up to the CMB. The present study supports the fact that a pyrolytic melt containing iron (dashed red in Figure 9) is also lighter than its isochemical solid (solid black) as proposed by Thomas et al. [2012]. Nevertheless, if we consider thermochemical equilibrium at the onset of crystallization, the densities of melt (dashed red) and solid (solid red) cross over at 88 GPa because solid bridgmanite is depleted in iron compared to

the melt. Additionally, we also show in Figure 9 that the density crossover moves rapidly to lower pressures as crystallization proceeds (25 GPa for 10% residual melt, blue). The solid at equilibrium when only 10% of

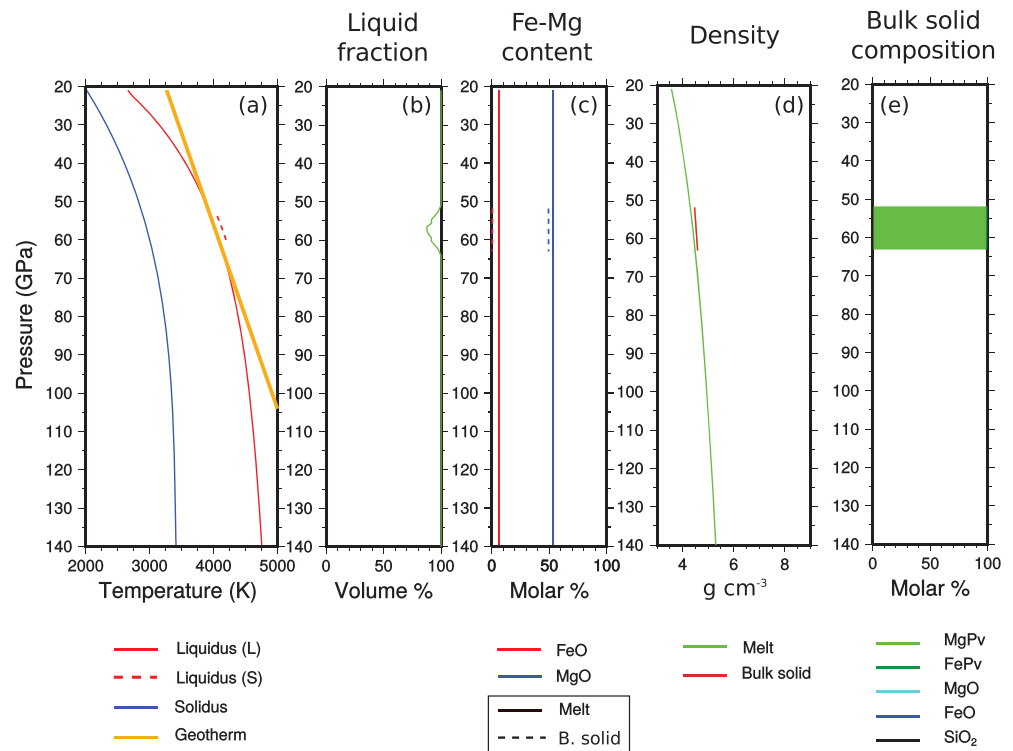


Figure 10. Deep mantle at the onset of crystallization. (a) Imposed geotherm (orange), liquidus of the liquid (solid red) and of the solid (dashed red), and solidus (blue). (b) Melt fraction. (c) FeO molar fraction in the solid (dashed red) and in the liquid (solid red). MgO molar fraction in the solid (dashed blue) and in the liquid (dashed blue). (d) Melt density (green) and bulk solid density (brown). (e) Mineralogical composition of the solid mantle.

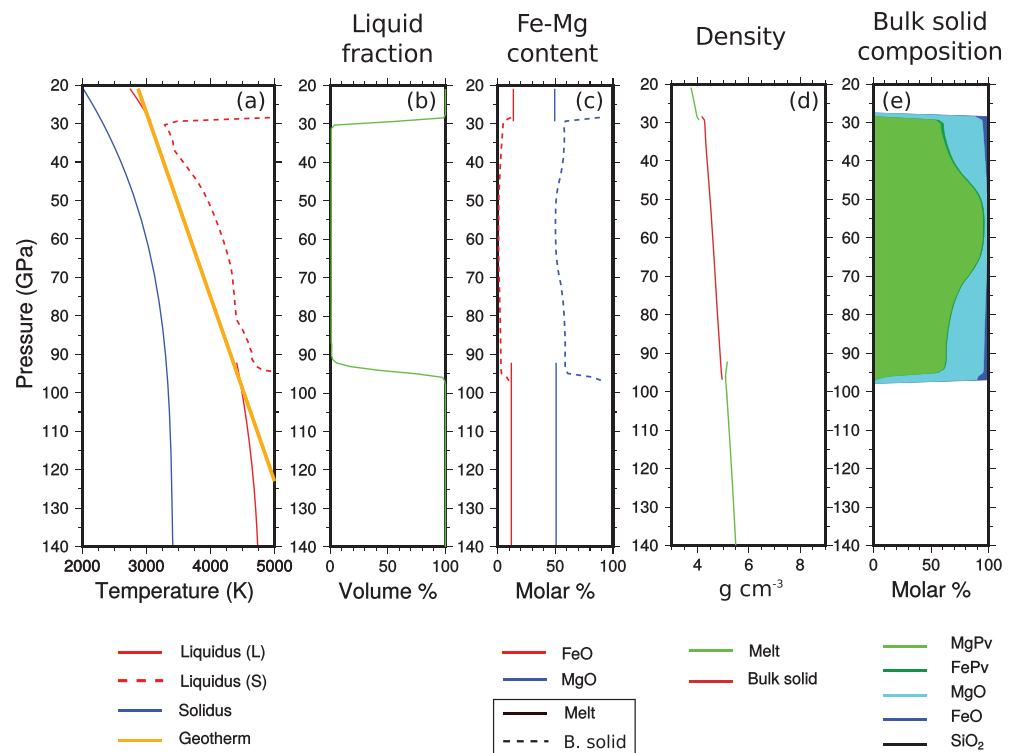


Figure 11. Same as Figure 10 during crystallization.

the liquid remains (solid blue) is also significantly denser than the first solid that had crystallized (solid red). However, the density of the bulk solid formed during crystallization is rather constant, evolving from the solid red line to the solid black line.

It may be possible that melts including aluminum and calcium become denser than their isochemical solids near the CMB [Sanloup *et al.*, 2013; Asimow and Ahrens, 2010]. Nevertheless, in the MgO-FeO-SiO₂ system, we predict that iron partitioning is already sufficient to generate a density crossover at midmantle depth at the onset of crystallization.

3.3. Deep Earth Evolution at Thermochemical Equilibrium

We present here a preliminary mantle crystallization model which partially accounts for chemical differentiation. In this numerical experiment, crystals do not move depending on their density because no mechanical model of compaction, percolation, or convection has been implemented. Therefore, our assumption is that the solids remain in place, at the depth where they have been formed without sinking or rising. On the contrary, the magma is homogenized due to an expected vigorous convective regime in the liquid mantle and by percolation through the solid phase. As our simulation implies that a shallow magma ocean and a basal magma ocean are both formed, we separately homogenize the liquid phase in these two reservoirs when they are isolated by a solid shell. We assume that the planet cools while keeping a geotherm with a constant slope of 1 K km⁻¹, corresponding roughly to an adiabatic gradient in the molten phase. In the present work, our simulations do not model the mantle crystallization coupled with proper thermal evolution [Labrosse *et al.*, 2007]. We are aware of the unphysical nature of this temperature profile and evolution, but we think that without a complex two-phase convection model, it would be unrealistic to try to parametrize the evolution of the temperature gradients including thermal boundary layers building up near the solid-liquid interfaces, non-adiabatic compacting zones and a mechanically unstable density profile. We thus model here only the mantle thermochemical response to temperature changes.

Figures 10–12 depict mantle depth profiles at the onset of crystallization, during solidification and close to the end of crystallization, respectively. In this simulation, we report, (Figures 10a, 11a, and 12a) the imposed temperature (orange), the liquidus (red), and the solidus (blue). We distinguish the liquidus associated with

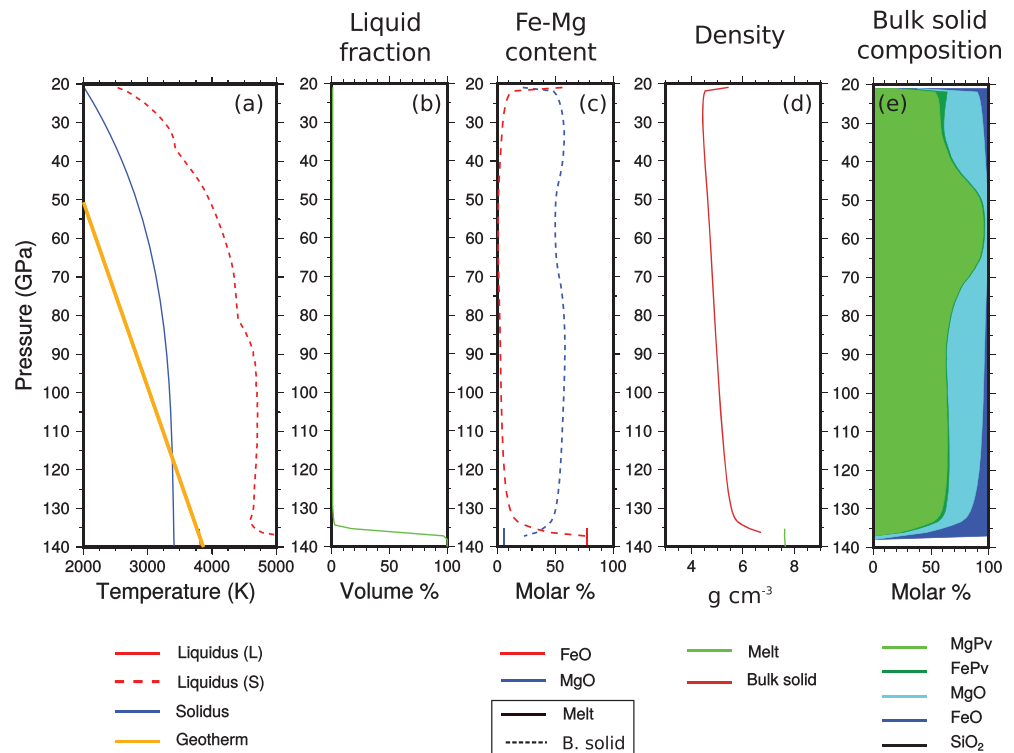


Figure 12. Same as Figure 10 but near the end of the crystallization.

the liquid composition (solid red) from that of the solid that has been formed (dotted red), (Figures 10a, 11a, and 12b) the liquid fraction at a given depth, (Figures 10c, 11c, and 12c) the iron and magnesium content of both melt and bulk solid, (Figures 10d, 11d, and 12d) the densities of melt (green) and bulk solid mantle (brown), and (Figures 10e, 11e, and 12e) the mineralogical composition of the solid mantle.

We predict that mantle crystallization starts at midmantle (≈ 60 GPa) (Figure 10). The first crystals are slightly denser than the liquid but are formed around the solid-liquid density inversion (Figure 10d). The first solid, depleted in Fe, is close to pure magnesium bridgmanite (Figure 10e). The crystallization front moves upward and downward and increases the iron content of the fluid phase. An upper magma ocean and a basal magma ocean are rapidly isolated by a solid shell (Figure 11).

In the upper magma ocean, crystallization proceeds upward from the bottom (solid is denser than melt) whereas the basal magma ocean undergoes a crystallization from its top (solid is lighter than melt) (see Figure 11d). The solid which is formed contains now bridgmanite and ferropericlasite (Figure 11e). In Figure 11a, a close attention to the liquidus (solid red) indicates a slight decrease in temperature (compare to Figure 10) due to the antifreeze effect associated with the addition of iron. The liquidus associated with the mantle that has already crystallized (red dashed) is higher than the initial liquidus as its composition is depleted in iron.

We show in Figure 12 the mantle near the end of the crystallization. The density stratification (Figure 12d) is stable in the lower mantle but unstable in the upper mantle suggesting the possibility of a shallow mantle overturn similar to that proposed by *Elkins-Tanton et al.* [2005] for Mars (notice, however, that Mars is richer in iron and that our model does not include upper mantle phases). The chemical compositions and the mineralogical species are not homogeneous in the mantle (Figure 12e). In the deepest mantle, the composition becomes gravitationally stable, dominated by simple oxides and enriched in iron as depth increases. An important melt fraction remains in the lowermost mantle (Figure 12b). The thermodynamic model confirms here that the incorporation of iron in the lower mantle stabilizes a basal melt layer. The incorporation of iron in the basal magma is achieved by mixing the iron-rich residual melt located at the solid-liquid interface with the rest of the fluid below. As the liquidus temperature decreases with the iron content, this delays furthermore the crystallization (an antifreeze effect): in Figure 12a, the liquidus temperature of the melt follows closely

the imposed geotherm and is 3750 K which corresponds roughly to the eutectic temperature of FeO-SiO₂ joint (see Figure 5c). These two effects act both in favor of the stabilization of stable melt layer at the base of the mantle.

In the CMB region, the iron contents of both melt and solid mantle predicted by our model are very high (see Figure 11c). It is tempting to interpret this dense mantle with the large low-shear velocity provinces (LLSVPs) and the iron-rich melt as the ultralow-velocity zones (ULVZ). Nonetheless, it seems difficult to explain the large radial extension of the LLSVP [Ni *et al.*, 2002]. A too large compositional density difference, much larger than the available thermal density variation, should rather favor a horizontal stratification [Garnero and McNamara, 2008].

4. Conclusion

The paper proposes a complete thermodynamic model of the solid-liquid equilibrium in the MgO-FeO-SiO₂ system. It synthesizes various kinds of data (observed and computed equations of state, melting curves, and Mg/Fe partitioning). In particular, the large scatter of the measurements of partitioning might largely be due to the fact that these ratios evolve significantly as a function of the degree of melting. Observations that might have seemed contradictory (e.g., the observations of Andraut *et al.* [2012] compared to those of Nomura *et al.* [2011] and Tateno *et al.* [2014]) can be reconciled.

The present study confirms previous findings that at similar compositions, melts are lighter than solids throughout the mantle. However, at thermodynamic equilibrium, the first solids that crystallize in the deep mantle are lighter than the liquid as they are more Mg rich. This further enriches the melt in iron, and this residual melt becomes much denser than the solid phase. Both the antifreeze effect of iron and its high density suggest a mantle crystallization scenario similar to that described in Labrosse *et al.* [2007] where the ULVZ are iron rich and very fusible remnants of a primordial basal ocean.

The present thermodynamical model offers new insights toward self-consistent models of the terrestrial magma ocean crystallization. The limits of our approach are due partly to the limited number of cations that we have considered (e.g., no Al or Ca are included) and to the iron spin transition that we have neglected. The postperovskite has also been neglected but should not appear at the large temperatures that we have considered. A more serious limit is the absence of coupling between the thermodynamic and mechanical conditions. Coupling together the thermodynamic model with the convective and multiphase dynamics remains a formidable task, but most of the ingredients are now separately available.

Acknowledgments

Thermodynamic data are taken from the paper of Stixrude and Lithgow-Bertelloni [2005] for solids and from the one of DeKoker *et al.* [2013] for liquid MgO, liquid SiO₂, and mixing relations in the MgO-SiO₂ system. Thermodynamic properties of FeO liquid and mixing relations in the MgO-FeO-SiO₂ system are shown in the present work. The authors thank ANR-2010-BLAN-622-01 "CMB Melt" for funding. They are also very grateful for valuable discussions with J. Matas, S. Labrosse, J.-P. Perillat, and T. Alboussière.

References

- Anderson, O. L. (1979), Evidence supporting the approximation $\gamma\rho = \text{const}$ for the Grüneisen parameter of the Earth's lower mantle, *J. Geophys. Res.*, **84**(B7), 3537–3542, doi:10.1029/JB084iB07p03537.
- Andraut, D., N. Bolfan-Casanova, G. L. Nigro, M. A. Bouhifd, G. Garbarino, and M. Mezouar (2011), Solidus and liquidus profiles of chondritic mantle: Implication for melting of the Earth across its history, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **304**(1–2), 251–259, doi:10.1016/j.epsl.2011.02.006.
- Andraut, D., S. Petitgirard, G. L. Nigro, J.-L. Devidal, G. Veronesi, G. Garbarino, and M. Mezouar (2012), Solid-liquid iron partitioning in Earth's deep mantle, *Nature*, **497**(7407), 354–357, doi:10.1038/nature11294.
- Andraut, D., G. Pesce, M. A. Bouhifd, N. Bolfan-Casanova, J.-M. Hénot, and M. Mezouar (2014), Melting of subducted basalt at the core-mantle boundary, *Science*, **344**, 892–895, doi:10.1126/science.1250466.
- Asimow, P. D., and T. J. Ahrens (2010), Shock compression of liquid silicates to 125 GPa: The anorthite-diopside join, *J. Geophys. Res.*, **115**, B10209, doi:10.1029/2009JB007145.
- Auzende, A.-L., J. Badro, F. J. Ryerson, P. K. Weber, S. J. Fallon, A. Addad, J. Siebert, and G. Fiquet (2008), Element partitioning between magnesium silicate perovskite and ferropericlase: New insights into bulk lower-mantle geochemistry, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **269**(1–2), 164–174, doi:10.1016/j.epsl.2008.02.001.
- Badro, J., G. Fiquet, F. Guyot, J.-P. Rueff, V. V. Struzhkin, G. Vankó, and G. Monaco (2003), Iron partitioning in Earth's mantle: Toward a deep lower mantle discontinuity, *Science*, **300**(5620), 789–791, doi:10.1126/science.1081311.
- Benz, W., and A. G. W. Cameron (1990), Terrestrial effects of the giant impact, in *Origin of the Earth*, edited by W. Benz and A. G. W. Cameron, pp. 61–67, Oxford Univ., New York.
- Boehler, R., and J. Ramakrishnan (1980), Experimental results on the pressure dependence of the Grüneisen parameter: A review, *J. Geophys. Res.*, **85**(B12), 6996–7002, doi:10.1029/JB085iB12p06996.
- Cococcioni, M., and S. de Gironcoli (2005), Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method, *Phys. Rev. B*, **71**, 035105, doi:10.1103/PhysRevB.71.035105.
- De Koker, N., and L. Stixrude (2009), Self-consistent thermodynamic description of silicate liquids, with application to shock melting of MgO periclase and MgSiO₃ perovskite, *Geophys. J. Int.*, **178**(1), 162–179, doi:10.1111/j.1365-246X.2009.04142.x.
- DeKoker, N., B. B. Karki, and L. Stixrude (2013), Thermodynamics of the MgO-SiO₂ liquid system in Earth's lowermost mantle from first principles, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **361**, 58–63, doi:10.1016/j.epsl.2012.11.026.
- Elkins-Tanton, L. T., P. C. Hess, and E. M. Parmentier (2005), Possible formation of ancient crust on Mars through magma ocean processes, *J. Geophys. Res.*, **110**, E12S01, doi:10.1029/2005JE002480.

- Fiquet, G., A. L. Auzende, J. Siebert, A. Corgne, H. Bureau, H. Ozawa, and G. Garbarino (2010), Melting of peridotite to 140 gigapascals, *Science*, 329(5998), 1516–1518, doi:10.1126/science.1192448.
- Fischer, R. A., and A. J. Campbell (2010), High-pressure melting of wüstite, *Am. Mineral.*, 95, 1473–1477.
- Fischer, R. A., A. J. Campbell, G. A. Shofner, O. T. Lord, P. Dera, and V. B. Prakapenka (2011), Equation of state and phase diagram of FeO, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 304(3–4), 496–502, doi:10.1016/j.epsl.2011.02.025.
- Funamori, N., and T. Sato (2010), Density contrast between silicate melts and crystals in the deep mantle: An integrated view based on static-compression data, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 295, 435–440, doi:10.1016/j.epsl.2010.04.021.
- Garnero, E., J. Revenaugh, Q. Williams, T. Lay, and L. Kellogg (1998), Ultralow velocity zone at the core-mantle boundary, in *The Core-Mantle Boundary Region*, edited by M. Gurnis et al., pp. 319–334, AGU, Washington, D. C.
- Garnero, E. J., and A. K. McNamara (2008), Structure and dynamics of Earth's lower mantle, *Science*, 320(5876), 626–628, doi:10.1126/science.1148028.
- Ghiorso, M. (2004), An equation of state for silicate melts: I. Formulation of a general model, *Am. J. Sci.*, 304(8–9), 637–678, doi:10.2475/ajs.304.8-9.637.
- Ghiorso, M., I. Carmichael, M. Rivers, and R. Sack (1983), The Gibbs free energy of mixing of natural silicate liquids: An expanded regular solution approximation for the calculation of magmatic intensive variables, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 84(2–3), 107–145, doi:10.1007/BF00371280.
- Heffrich, G., and B. Wood (1989), Subregular model for multicomponent solutions, *Am. Mineral.*, 74, 1016–1022.
- Irfune, T., T. Shinmei, C. A. McCammon, N. Miyajima, D. C. Rubie, and D. J. Frost (2010), Iron partitioning and density changes of pyrolite in Earth's lower mantle, *Science*, 327(5962), 193–195, doi:10.1126/science.1181443.
- Ito, E., A. Kubo, T. Katsura, and M. Walter (2004), Melting experiments of mantle materials under lower mantle conditions with implications for magma ocean differentiation, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 143–144, 397–406, doi:10.1016/j.pepi.2003.09.016.
- Katsura, T., and E. Ito (1996), Determination of Fe-Mg partitioning between perovskite and magnesiowüstite, *Geophys. Res. Lett.*, 23(16), 2005–2008, doi:10.1029/96GL02086.
- Kobayashi, Y., T. Kondo, E. Ohtani, N. Hirao, N. Miyajima, T. Yagi, T. Nagase, and T. Kikegawa (2005), Fe-Mg partitioning between (Mg, Fe)SiO₃ post-perovskite, perovskite, and magnesiowüstite in the Earth's lower mantle, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L19301, doi:10.1029/2005GL023257.
- Labrosse, S., J. Hernlund, and N. Coltice (2007), A crystallizing dense magma ocean at the base of the Earth's mantle, *Nature*, 450(7171), 866–869, doi:10.1038/nature06355.
- Liebske, C., and D. J. Frost (2012), Melting phase relations in the MgO-MgSiO₃ system between 16 and 26 GPa: Implications for melting in Earth's deep interior, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 345, 159–170, doi:10.1016/j.epsl.2012.06.038.
- Mattern, E., J. Matas, Y. Ricard, and J. Bass (2005), Lower mantle composition and temperature from mineral physics and thermodynamic modelling, *Geophys. J. Int.*, 160(3), 973–990, doi:10.1111/j.1365-246X.2004.02549.x.
- McCammon, C. (1997), Perovskite as a possible sink for ferric iron in the lower mantle, *Nature*, 387, 694–696.
- McNamara, A. K., and S. Zhong (2005), Thermochemical structures beneath Africa and the Pacific Ocean, *Nature*, 437(7062), 1136–1139, doi:10.1038/nature04066.
- Mosenfelder, J. L., P. D. Asimow, and T. J. Ahrens (2007), Thermodynamic properties of Mg₂SiO₄ liquid at ultra-high pressures from shock measurements to 200 GPa on forsterite and wadsleyite, *J. Geophys. Res.*, 112, B06208, doi:10.1029/2006JB004364.
- Mosenfelder, J. L., P. D. Asimow, D. J. Frost, D. C. Rubie, and T. J. Ahrens (2009), The MgSiO₃ system at high pressure: Thermodynamic properties of perovskite, postperovskite, and melt from global inversion of shock and static compression data, *J. Geophys. Res.*, 114, B01203, doi:10.1029/2008JB005900.
- Murakami, M., K. Hirose, K. Kawamura, N. Sata, and Y. Ohishi (2004), Post-perovskite phase transition in MgSiO₃, *Science*, 304(5672), 855–858, doi:10.1126/science.1095932.
- Murakami, M., K. Hirose, N. Sata, and Y. Ohishi (2005), Post-perovskite phase transition and mineral chemistry in the pyrolitic lowermost mantle, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L03304, doi:10.1029/2004GL021956.
- Murnaghan, F. D. (1951), *Finite Deformation of an Elastic Solid*, John Wiley, New York.
- Ni, S., E. Tan, M. Gurnis, and D. Helmberger (2002), Sharp sides to the African superplume, *Science*, 296(5574), 1850–1852, doi:10.1126/science.1070698.
- Nomura, R., H. Ozawa, S. Tateno, K. Hirose, J. Hernlund, S. Muto, H. Ishii, and N. Hiraoka (2011), Spin crossover and iron-rich silicate melt in the Earth's deep mantle, *Nature*, 473(7346), 199–202, doi:10.1038/nature09940.
- Nomura, R., K. Hirose, K. Uesugi, Y. Ohishi, A. Tsuchiyama, A. Miyake, and Y. Ueno (2014), Low core-mantle boundary temperature inferred from the solidus of pyrolite, *Science*, 343(6170), 522–525, doi:10.1126/science.1248186.
- Ohtani, E. (1983), Melting temperature distribution and fractionation in the lower mantle, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 33(1), 12–25, doi:10.1016/0031-9201(83)90003-1.
- Ohtani, E., K. Moriawaki, T. Kato, and K. Onuma (1998), Melting and crystal-liquid partitioning in the system Mg₂SiO₄-Fe₂SiO₄ to 25 GPa, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 107(1–3), 75–82, doi:10.1016/S0031-9201(97)00125-8.
- Ramo, D. M., and L. Stixrude (2014), Spin crossover in Fe₂SiO₄ liquid at high pressure, *Geophys. Res. Lett.*, 41, 4512–4518, doi:10.1002/2014GL060473.
- Ricard, Y., E. Mattern, and J. Matas (2005), Synthetic tomographic images of slabs from mineral physics, in *Earth's Deep Mantle: Structure, Composition, and Evolution*, edited by R. D. Van Der Hilst et al., pp. 283–300, AGU, Washington, D. C., doi:10.1029/160GM17.
- Rigden, S. M., T. J. Ahrens, and E. M. Stolper (1984), Densities of liquid silicates at high pressures, *Science*, 226(4678), 1071–1074.
- Sanloup, C., J. W. E. Drewitt, Z. Konôpková, P. Dalladay-Simpson, D. M. Morton, N. Rai, W. van Westrenen, and W. Morgenroth (2013), Structural change in molten basalt at deep mantle conditions, *Nature*, 503, 104–107, doi:10.1038/nature12668.
- Spear, F. (1993), Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths, in *Monograph/Mineralogical Society of America*, vol. 1, edited by P. H. Ribbe, Mineral. Soc. Am., Chantilly, Va.
- Stixrude, L., and B. Karki (2005), Structure and freezing of MgSiO₃ liquid in Earth's lower mantle, *Science*, 310(5746), 297–299, doi:10.1126/science.1116952.
- Stixrude, L., and C. Lithgow-Bertelloni (2005), Thermodynamics of mantle minerals—I. Physical properties, *Geophys. J. Int.*, 162(2), 610–632, doi:10.1111/j.1365-246X.2005.02642.x.
- Stixrude, L., N. de Koker, N. Sun, M. Mookherjee, and B. B. Karki (2009), Thermodynamics of silicate liquids in the deep Earth, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 278(3–4), 226–232, doi:10.1016/j.epsl.2008.12.006.
- Tarantola, A., and B. Valette (1982), Generalized nonlinear inverse problems solved using the least squares criterion, *Rev. Geophys.*, 20(2), 219–232, doi:10.1029/RG020i002p00219.

Conclusion

Ce travail fournit la première base de données thermodynamiques auto-cohérente des magmas dans les conditions du manteau terrestre jusqu'à 140 GPa. Celle-ci permet désormais de calculer d'une manière routinière des équilibres thermochimiques solide-liquide dans le système MgO-FeO-SiO₂. Il est donc possible d'évaluer dans ce système les facteurs qui semblent indispensables à la compréhension de l'évolution d'un océan de magma primaire : liquidus, solidus et contraste de densité entre solides et liquides. Cependant, ce modèle néglige pour l'instant l'effet de cations majeurs, tels que l'aluminium et le calcium, dont l'influence pourrait être importante tant sur la minéralogie du système MgO-FeO-SiO₂ que sur la génération de réservoirs géologiques.

En unifiant les températures de fusion des *end-members* et les coefficients de partage du fer entre solides et liquides, ce travail permet d'offrir un nouveau regard sur les expériences de cristallisation en cellules à enclumes de diamant. En effet, notre modèle distingue significativement la cristallisation fractionnée (*fractionnal crystallization*) de la fusion fractionnée (*fractionnal melting*). Lors de la fusion fractionnée (ce qui est généralement pratiqué en cellules à enclumes de diamant), le premier liquide à l'équilibre n'est pas excessivement riche en fer, la température de fusion devrait donc se situer relativement proche de celle d'une composition sans fer. À l'inverse, la cristallisation fractionnée permet d'amener le liquide à des compositions extrêmement riches en fer dont la température de fusion est très basse. Même si nos prédictions concernant ces températures de fusion semblent en accord avec les expériences en laboratoire, il n'est pas encore certain que nous mesurons le même processus.

D'autre part, ce modèle permet d'associer d'une manière quantitative la flottabilité et la fusibilité de matériaux silicatés enrichis en fer. Sans dissolution de ces hautes teneurs en fer produites par cristallisation fractionnée tôt dans l'histoire de la Terre, la densité de ces matériaux les condamnerait à plonger tandis que leur fusibilité augmenterait leur probabilité de rester (ou de passer) à l'état liquide. L'état liquide (ou partiellement fondu) est d'importance égale à la flottabilité pour limiter le réentrainement par convection globale de matériaux initialement isolés. En effet, celui-ci permet de réduire considérablement le couplage visqueux entre ces matériaux denses et le manteau convectif.

Même si ce travail permet d'apporter de nouveaux indices sur l'aspect minéralogique de la cristallisation d'océans de magma terrestres, son impact sur la préservation d'un réservoir géologique primitif reste difficile à évaluer. La difficulté réside dans les complexes rétro-actions entre chimie de cristallisation, convection, percolation et refroidissement séculaire qui restent mal comprises mais dont des approches indépendantes ont été initiées (Boukaré et al., 2015; Bercovici et al., 2001; Labrosse et al.,

2007). Compte-tenu de l'enrichissement en fer de l'océan (ou des océans) de magma résiduel, on peut cependant postuler qu'un océan de magma basal semble difficilement évitable puisqu'il pourrait être généré soit directement ("cristallisation par le haut") soit par la percolation de magma dense ou la fusion post-overtun ("cristallisation par le bas"). Le deuxième chapitre de ces travaux de thèse vise ainsi à aborder ces aspects dynamiques associés à la cristallisation en couplant les résultats de ces modélisations thermochimiques à un modèle de convection multiphasique.

CHAPITRE 3

Convection multiphasique d'un océan de magma

*"Car, bien évidemment, ce sont les corps de terre,
vu qu'ils étaient pesants autant qu'enchevêtrés,
qui furent les premiers à s'unir dans le centre
et à s'emparer tous des sièges les plus bas ;
or, plus ils s'unissaient, entre eux enchevêtrés,
plus ils firent sortir ceux qui allaient former
les astres et la mer, le soleil et la lune,
les murs du vaste monde. En effet, tous ces corps
sont faits de plus légères semences, plus rondes,
composés d'éléments bien moindres, que la terre. "*

Lucrèce, *De rerum natura*, Livre V, v. 449-556

Sommaire

3.1	Présentation	129
3.2	Modèle biphasique	130
3.2.1	Volume de contrôle et moyennage	131
3.2.2	Conservation de la masse	132
3.2.3	Conservation de la quantité de mouvement	133
3.2.4	Conservation de l'énergie	140
3.2.5	Expression finale des équations de conservation de la quantité de mouvement	142
3.3	Adimensionnalisation	143
3.4	Introduction des espèces chimiques dans le modèle biphasique	145
3.4.1	Tranposition des équations de conservation de 2 à 4 phases . .	146
3.4.2	Définition de Γ_1 et Γ_2 - Paramétrisation de la cristallisation fractionnée	147
3.5	Résolution numérique	149
3.5.1	Résolution de l'équation de Navier-Stokes pour le milieu moyen en différences finies	152
3.5.2	Résolution de la loi de Darcy généralisée	152
3.5.3	Schéma d'advection/diffusion	154
3.6	Modèles préliminaires de cristallisation d'océan de magma	157
3.6.1	Objectifs des simulations	157
3.6.2	Résultats	161
3.7	Conclusion	168

3.1 Présentation

Dans le cas où les processus dynamiques sont totalement ignorés, nous avons montré dans le second chapitre de ce mémoire que la cristallisation du manteau est à même de générer une stratification chimique primordiale. Cependant, l'influence de la dynamique syn-cristallisation d'océan(s) de magma sur cette stratification chimique primordiale reste à ce jour très mal comprise.

La difficulté est liée au couplage entre la dynamique des écoulements et la thermodynamique. Sans réentrainement des solides, le profil compositionnel du manteau solide primordial devrait refléter exactement le processus de cristallisation fractionnée tel que celui décrit dans Boukaré et al. (2015). Dans le cas contraire, la dynamique syn-cristallisation a pu générer une stratification chimique radicalement différente de celle produite par un fractionnement chimique "immobile". Depuis quelques décennies, deux scénarios extrêmes sont envisagés. (1) La dynamique de l'océan de magma homogénéise la composition du manteau au cours de sa cristallisation, générant un manteau solide homogène. (2) La dynamique de l'océan de magma favorise la ségrégation d'hétérogénéités. La stratification chimique du manteau solide primitif témoignerait, dans ce cas, de contributions de la cristallisation fractionnée (qui génère des hétérogénéités) et de la dynamique (qui les remobilise).

Les principales études de la dynamique de cristallisation d'océan de magma se placent dans le cadre d'une cristallisation rapide car procédant depuis le bas du manteau (Solomatov and Stevenson, 1993c,b,a; Solomatov, 2007). Dans ces modèles, le front de solidification est essentiellement fonction du couplage entre géotherme, liquidus et solidus (voir chapitre 1). Dès lors que la fraction de solide dépasse le seuil de transition rhéologique liquide-solide, les solides ne peuvent plus être déplacés au sein de l'océan de magma. En supposant que le profil thermique du manteau solide "fraîchement cristallisé" reproduit la courbe du solidus suradiabatique, le jeune manteau solide convecte rapidement, homogénéisant rapidement sa composition. Une différenciation serait permise uniquement dans la partie superficielle du manteau. Cette différenciation s'effectuerait à la fin de la cristallisation du manteau lorsque l'épaisseur de la couche partiellement fondu serait assez faible pour ne plus convecter. La faible (dans leurs études) différence de densité entre solides et liquides deviendrait ainsi assez efficace pour que les phases liquides et solides se séparent par percolation/flottation (ce mécanisme étant auparavant inhibé par les mouvements de convection au sein de l'océan de magma) (Solomatov, 2000, 2007).

Les mesures actuelles de liquidus ne favorisent pas forcément une cristallisation par le bas (e.g. Boukaré et al. (2015); Fiquet et al. (2010)). D'autre part, l'équilibre chimique entre solides et liquides suggéré par les mesures actuelles de coefficients de

partition (Tateno et al., 2014; Nomura et al., 2011; Andrault et al., 2011) implique un enrichissement en fer des océans de magma qui, dans le cas d'une cristallisation par le bas, rend problématique la stabilité d'un océan de magma superficiel. L'objectif de ce chapitre de thèse est ainsi de proposer un modèle numérique permettant de réévaluer les processus dynamiques de cristallisation dans ces régimes encore inexplorés.

Afin de répondre à ces objectifs, un modèle géodynamique doit être capable de produire les mécanismes de transport principaux à l'oeuvre dans le manteau terrestre en cristallisation : les instabilités de type Rayleigh-Taylor, la convection thermique et la percolation. Il doit aussi être en mesure d'intégrer les contraintes chimiques de la cristallisation telles que celles décrites dans le premier chapitre de cette thèse.

Nous avons choisi de construire un modèle de convection mutiphasique basé sur les travaux de Bercovici et al. (2001) et Šrámek (2007). Nous n'avons pas ici l'intention de décrire la bibliographie conséquente associée aux modèles biphasiques (e.g., Fowler (1985); Birchwood and Turcotte (1994); Mckenzie (1984); Spiegelman (1993a,b,c)). Dans notre cas, le modèle de Bercovici et al. (2001) a l'avantage majeur de respecter les équations de conservation usuelles (masse, moment et énergie) pour des phases de viscosités quelconques. Cependant, compte-tenu de nos objectifs actuels, ce modèle est ici largement simplifié.

Les parties (3.2) et (3.3) décrivent le développement des équations de notre modèle biphasé comprenant une phase solide et une phase liquide. Nous verrons que ce modèle peut aisément être étendu à des solutions complexes permettant d'intégrer des variations de composition dans notre modèle (partie 3.4). Nous présentons dans la partie (3.4.2) une paramétrisation de la cristallisation qui permettra d'intégrer plus finement les résultats du chapitre premier de cette thèse à ce modèle dynamique. Après avoir présenté les aspects numériques de la résolution des équations de ce modèle (partie 3.5), nous discuterons nos résultats préliminaires des modèles dynamiques de cristallisation d'océans de magma (partie 3.6).

3.2 Modèle biphasique

La construction de ce modèle biphasé repose sur les équations de conservation usuelles (masse, quantité de mouvement et énergie) appliquées à un volume de contrôle. Celles-ci seront développées après avoir défini succinctement les hypothèses sous-jacentes associées à ce concept de volume de contrôle.

Dans l'ensemble de cette partie, on entend par milieu biphasique, un milieu constitué d'une phase fluide liquide (notée f) et d'une phase fluide solide (notée m pour *matrix*). On supposera ainsi que l'ensemble du vide laissé par les grains solides (i.e.,

la porosité) est occupé par du liquide.

Ce modèle sera développé dans l'approximation du Boussinesq. Ainsi, les liquides et les solides seront considérés incompressibles et de mêmes densités excepté lors de l'évaluation des forces de flottabilité.

3.2.1 Volume de contrôle et moyennage

La mécanique des fluides se place dans le cadre de la théorie de la mécanique des milieux continus. Considérer un milieu continu, bien qu'en réalité le vide occupe plus de place que la matière, permet de manipuler des grandeurs physiques (e.g., densité, viscosité) elles aussi continues. Ceci facilite ainsi grandement la manipulation mathématique (e.g., dérivabilité) de ces grandeurs. Le volume de contrôle tel qu'on l'entend ici est ainsi assez grand pour pouvoir être perçu comme un milieu continu. On parle d'échelle macroscopique.

Dans le cas d'un modèle biphasé, le milieu est, par définition, discontinu à l'échelle macroscopique. Par exemple, il est possible de discerner à l'échelle du mm le pore d'un grain solide. Contrairement aux vides inter-atomiques, le volume occupé ici par les pores par rapport à celui occupé par les grains est associé une grandeur dont on souhaite déterminer l'évolution : la fraction de solide.

L'approche communément adoptée pour faire face à ce problème consiste à moyenner la grandeur macroscopique discontinue dans un volume de contrôle assez grand pour que cette moyenne soit la plus lisse possible à une échelle spatiale supérieure (Drew, 1971). La taille caractéristique de ce nouveau volume de contrôle définit ainsi l'échelle mésoscopique.

Notons Ω le domaine associé à ce volume de contrôle. La porosité ϕ est définie par,

$$\phi = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \theta dV \quad (3.1)$$

où θ représente la fonction de distribution égale à 1 à l'intérieur de pore et 0 dans le solide (Drew and Segel, 1971; Ni and Beckermann, 1991; Bercovici et al., 2001). De la même manière, on peut définir la vitesse de Darcy de liquide, $\phi \mathbf{v}_f$,

$$\phi \mathbf{v}_f = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \theta \tilde{\mathbf{v}}_f dV \quad (3.2)$$

où $\tilde{\mathbf{v}}_f$ représente la vitesse locale du fluide interstitiel qui n'est pas forcément identique (en norme et en direction) à la vitesse interstitielle moyenne \mathbf{v}_f .

3.2.2 Conservation de la masse

La masse de liquide contenue dans le volume de contrôle ne peut varier uniquement par déplacement de liquide à travers la surface $\partial\Omega$ délimitant le volume de contrôle Ω ou par création de liquide par changement de phase. La conservation de la masse pour la phase liquide incompressible s'écrit,

$$\int_{\Omega} \rho_f \frac{\partial \theta}{\partial t} dV = - \int_{\partial\Omega} \rho_f \theta \tilde{\mathbf{v}}_f \cdot \vec{d\hat{S}} + \int_{\Omega} \Gamma dV \quad (3.3)$$

où $\vec{d\hat{S}}$ représente une surface élémentaire orientée vers l'extérieure du volume de contrôle, \cdot le produit scalaire et Γ le taux de changement de phase volumique.

En utilisant le théorème de Gauss, l'intégrale de surface peut être transformée en intégrale de volume¹. L'équation (3.3) étant valable pour tout volume de contrôle, on a :

$$\rho_f \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{v}_f \phi \right) = \Gamma \quad (3.4)$$

De la même façon, on a pour la phase solide,

$$\rho_m \left(\frac{\partial (1 - \phi)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{v}_m (1 - \phi) \right) = -\Gamma \quad (3.5)$$

En sommant les équations (3.4) et (3.5), on a,

$$\nabla \cdot (\phi \mathbf{v}_f + (1 - \phi) \mathbf{v}_m) = \frac{\rho_m - \rho_f}{\rho_f \rho_m} \Gamma \quad (3.6)$$

On considère ici que $\rho_f \approx \rho_m \approx \rho_0$ (on fait donc une hypothèse "Boussinesq")², la vitesse du milieu moyen (i.e., le mélange solide-liquide) est donc à divergence nulle,

$$\nabla \cdot \bar{\mathbf{v}} = 0 \quad (3.7)$$

où $\bar{\mathbf{v}}$ désigne la vitesse moyenne,

$$\bar{\mathbf{v}} = \phi \mathbf{v}_f + (1 - \phi) \mathbf{v}_m \quad (3.8)$$

1. Notons que cette transformation n'est pas anodine. Celle-ci dépend étroitement de la taille du volume de contrôle. Il doit présenter un nombre de pore assez grand pour que l'intégrale en surface soit continue. Mais il doit aussi être assez petit pour qu'elle puisse être considérée comme un volume de contrôle (i.e., l'intégrale d'une quantité quelconque sur ce domaine doit varier presque linéairement avec les dimensions du domaine).

2. Cette hypothèse permet d'ignorer le terme d'impulsion dans la conservation de la quantité de mouvement lorsque le changement de phase implique un changement de densité conséquent.

tandis que (3.5) et (3.4) deviennent

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{v}_f \phi \right) = \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} - \nabla \cdot \mathbf{v}_m (1 - \phi) \right) = \frac{\Gamma}{\rho_0} \quad (3.9)$$

Ces équations de continuité nous montrent ainsi que dans le cas biphasique, l'incompressibilité des phases (i.e. $\frac{\partial \rho_f}{\partial t} = \frac{\partial \rho_m}{\partial t} = 0$), n'implique pas que la divergence de leur vitesse est nulle³. Dans le cas de la matrice solide, $\nabla \cdot \mathbf{v}_m$ représente plutôt le taux d'expulsion du liquide ou taux de compaction de la matrice. En effet, l'équation (3.7) implique que,

$$\nabla \cdot \mathbf{v}_m = \nabla \cdot \phi (\mathbf{v}_m - \mathbf{v}_f) \quad (3.10)$$

En utilisant les équations (3.4) et (3.8), on peut ainsi exprimer l'évolution de la porosité à l'aide de la vitesse moyenne $\bar{\mathbf{v}}$,

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \bar{\mathbf{v}} \cdot \nabla \phi = \frac{\Gamma}{\rho_0} + \nabla \cdot \phi (1 - \phi) \Delta \mathbf{v} \quad (3.11)$$

où $\Delta \mathbf{v}$ dénote la différence de vitesse entre les deux phases, $\Delta \mathbf{v} = \mathbf{v}_m - \mathbf{v}_f$. L'évolution de la quantité de fluide, est donc liée au changement de phase et à la compaction/décompaction du milieu biphasé. Dans la suite, pour toute quantité q , le superscript sera utilisé pour désigner la quantité moyenne⁴,

$$\bar{q} = \phi q_f + (1 - \phi) q_m \quad (3.12)$$

et le symbole Δ dénotera la différence,

$$\Delta = q_m - q_f \quad (3.13)$$

On choisit par convention d'écrire les quantités vectorielles en gras.

3.2.3 Conservation de la quantité de mouvement

Dans le cas d'écoulement dans le manteau terrestre actuel, la viscosité du manteau solide est tellement grande (10^{22} Pas) et les vitesses tellement faibles (10 cm/an) que le nombre de Reynolds est largement négligeable. La dynamique mantellique se place ainsi dans le cadre des écoulements rampants. Nous utiliserons ici les mêmes approximations pour modéliser la dynamique d'un océan de magma même si dans ce cas,

3. L'incompressibilité des phases implique uniquement que $\nabla \cdot \tilde{\mathbf{v}}_m = \nabla \cdot \tilde{\mathbf{v}}_f = 0$.

4. Il est ainsi important de distinguer, les vitesses locales (i.e. intersticielles) $\tilde{\mathbf{v}}_f$ et $\tilde{\mathbf{v}}_m$, la vitesses moyennées du fluide \mathbf{v}_f et du solide \mathbf{v}_m et la vitesse du milieu moyen $\bar{\mathbf{v}}$.

celles-ci ne semblent pas raisonnables. Ces approximations restent pertinentes dans les domaines où la phase solide est dominante et où l'écoulement du fluide s'effectue par percolation, mais certainement pas si la phase liquide est majoritaire. Cependant, les contraintes numériques faisant que notre phase "liquide" n'aura une viscosité que de quelques ordres de grandeur inférieurs à celle du solide, si bien que pratiquement, l'inertie sera parfaitement négligeable dans toutes nos simulations. Ainsi, on considère ici que les forces appliquées au volume de contrôle sont toujours en équilibre.

La conservation de la quantité de mouvement pour la phase fluide s'écrit,

$$0 = \int_{\partial\Omega} \tilde{\sigma}_f \cdot \theta \vec{dS} + \int_{\partial\Omega_I} \tilde{\sigma}_{I,f} \cdot \vec{dS}_I + \int_{\Omega} \rho_f \mathbf{g} \theta dV \quad (3.14)$$

où \mathbf{g} représente l'accélération de la pesanteur, $\tilde{\sigma}_f$ le tenseur des contraintes locales associé à la phase fluide, $\partial\Omega$ la surface du volume de contrôle, $\partial\Omega_I$ la surface de l'interface solide-liquide à l'intérieur du volume de contrôle, \vec{dS}_I une surface élémentaire tangente à l'interface solide-liquide et orientée vers la phase solide (dirigée par $\nabla\theta/\|\nabla\theta\|$), $\tilde{\sigma}_{I,f}$ le tenseur des contraintes interfaciales et enfin, $\nabla\theta$, le gradient de la fonction de distribution⁵ qui modélise l'interface solide-liquide. L'équation de la conservation de la quantité de mouvement dans la phase solide s'écrit de façon similaire,

$$0 = \int_{\partial\Omega} \tilde{\sigma}_m \cdot (1 - \theta) \vec{dS} - \int_{\partial\Omega_I} \tilde{\sigma}_{I,m} \cdot \vec{dS}_I + \int_{\Omega} \rho_m \mathbf{g} (1 - \theta) dV \quad (3.15)$$

Les deuxièmes termes des équations (3.14) et (3.15) requièrent une attention particulière. Cette force appliquée sur la phase liquide à l'interface solide-liquide distingue l'équation de la conservation de la quantité de mouvement dans le cadre biphasique de celle généralement écrite pour obtenir l'équation de Stokes. Cette quantité est aussi très mal connue (Drew and Segel, 1971; Mckenzie, 1984; Ganesan and Poirier, 1990). On procède ici de la même façon que Drew (1971); Bercovici et al. (2001) en considérant que cette quantité peut être remplacée par une force effective volumique notée \mathbf{h}_i où l'indice i désigne la phase (f ou m). L'expression de \mathbf{h}_i sera décrite un peu plus loin dans cette sous-partie.

Ainsi, on peut écrire pour la phase liquide,

$$0 = \int_{\partial\Omega} \tilde{\sigma}_f \cdot \theta \vec{dS} + \int_{\Omega} \mathbf{h}_f dV + \int_{\Omega} \rho_f \mathbf{g} \theta dV \quad (3.16)$$

5. Pour tout point (i.e, région infinitésimale) situé à l'intérieur du volume de contrôle Ω , on trouve soit un grain solide soit du liquide interstitiel. La fonction $\nabla\theta$ est donc une distribution généralisant un Dirac. À l'échelle mésoscopique, la porosité ϕ peut augmenter progressivement (e.g., dans les zones de "mush"). La fonction $\nabla\phi$ peut donc être continue.

Usuellement, on distingue les contraintes isotropes (i.e., la pression⁶), P , des contraintes deviatoriques, τ ,

$$\tilde{\sigma}_f = -\tilde{P}_f \bar{\bar{I}} + \tilde{\tau}_f \quad (3.17)$$

où $\bar{\bar{I}}$ désigne le tenseur identité. On a donc,

$$0 = - \int_{\partial\Omega} \tilde{P}_f \bar{\bar{I}} \cdot \theta \vec{dS} + \int_{\partial\Omega} \tilde{\tau}_f \cdot \theta \vec{dS} + \int_{\Omega} \rho_f \mathbf{g} \theta dV + \int_{\Omega} \mathbf{h}_f dV \quad (3.18)$$

En utilisant le moyennage présenté précédemment⁷, l'équation locale de la conservation de la quantité de mouvement s'écrit pour la phase liquide,

$$0 = -\nabla \phi P_f + \nabla \cdot \phi \tau_f + \phi \rho_f \mathbf{g} + \mathbf{h}_f \quad (3.19)$$

et pour la phase solide,

$$0 = -\nabla (1 - \phi) P_m + \nabla \cdot (1 - \phi) \tau_m + (1 - \phi) \rho_m \mathbf{g} + \mathbf{h}_m \quad (3.20)$$

En sommant les équations (3.19) et (3.20), on obtient l'équation de la conservation de quantité de mouvement pour le milieu moyen,

$$0 = -\nabla \bar{P} + \nabla \cdot \bar{\tau} + \bar{\rho} \mathbf{g} + \mathbf{h}_f + \mathbf{h}_m \quad (3.21)$$

pour laquelle il reste à élucider la somme $\mathbf{h}_f + \mathbf{h}_m$.

Dans notre modèle multiphasique, nous choisissons de négliger les effets de tension de surface (Hier-Majumder et al., 2006). Ainsi, par le principe d'action et réaction de la troisième loi de Newton, la force qui est appliquée par la phase fluide sur l'interface solide-liquide (\mathbf{h}_m) doit être égale et de signe opposée à la force exercée par la phase solide (\mathbf{h}_f) sur cette même interface. De plus, cette force doit être à même de représenter (1) le frottement visqueux F_V entre la phase solide et la phase liquide et (2) les forces de pression F_P qui agissent sur l'interface (Bercovici et al., 2001).

$$\mathbf{h}_f = -\mathbf{h}_m = \mathbf{F}_V + \mathbf{F}_P \quad (3.22)$$

L'expression la plus simple pour \mathbf{F}_V , respectant le principe d'invariance par changement de référentiel Galliléen est $\mathbf{F}_V = c \Delta \mathbf{v}$ (Drew and Segel, 1971; McKenzie, 1984).

6. Le signe de P n'importe pas dans cette équation dans la mesure où ce gradient de pression n'est pas un moteur du déplacement. Par habitude, on le définit de tel sorte qu'il concorde avec la pression thermodynamique.

7. Attention, la définition du tenseur des contraintes moyennes τ_f (à distinguer des contraintes locales $\tilde{\tau}_f$) nécessite des précautions spécifiques pour pouvoir être défini à l'aide de la vitesse moyenne \mathbf{v}_f (voir Bercovici et al. (2001)).

Une expression de \mathbf{F}_P peut être recherchée en exprimant les équations (3.19) et (3.20) dans le cas où les vitesses \mathbf{v}_f et \mathbf{v}_m sont nulles.

$$\begin{cases} 0 = -\phi \nabla P_f + \phi \rho_f \mathbf{g} + \mathbf{F}_P - P_f \nabla \phi \\ 0 = -(1 - \phi) \nabla P_m + (1 - \phi) \rho_m \mathbf{g} - \mathbf{F}_P + P_m \nabla \phi \end{cases} \quad (3.23)$$

Si l'on souhaite garantir un gradient lithostatique dans les deux phases lorsque les vitesses sont nulles, la seule solution est d'avoir $\mathbf{F}_P = P^* \nabla \phi$, $P^* = P_f = P_m$ et $\rho_m = \rho_f$. Une discussion plus complète, en particulier lorsque la tension superficielle est prise en compte montre que toute forme $P^* = \gamma P_f + (1 - \gamma) P_m$ avec $0 < \gamma < 1$ est physiquement acceptable et que $P^* = P_f$ convient lorsque la phase "f" est effectivement beaucoup moins visqueuse que la phase "m" (Bercovici and Ricard, 2003). Ce choix montre qu'il n'est pas possible d'obtenir simultanément un gradient lithostatique dans les deux phases lorsque celles-ci présentent des pressions différentes.

On peut maintenant réécrire les équations de conservation pour la quantité de mouvement pour la phase fluide,

$$0 = -\phi \nabla P_f + \nabla \cdot \phi \tau_f + \phi \rho_f \mathbf{g} + c \Delta \mathbf{v} \quad (3.24)$$

et pour la phase solide,

$$0 = -(1 - \phi) \nabla P_m + \nabla \cdot (1 - \phi) \tau_m + \phi \rho_m \mathbf{g} - c \Delta \mathbf{v} - \Delta P \nabla \phi \quad (3.25)$$

Notre modèle est ainsi largement simplifié par rapport à une approche intégrant la tension de surface⁸. L'équation de la conservation de la quantité de mouvement pour le milieu moyen se réduit à l'équation de Stokes,

$$0 = -\nabla \bar{P} + \nabla \cdot \bar{\tau} + \bar{\rho} \mathbf{g} \quad (3.26)$$

Il reste désormais à déterminer les expressions du tenseur des contraintes moyennes $\bar{\tau}$, de la quantité c qui définit la force d'interaction visqueuse entre solide et liquide, et la différence de pression entre les deux phases ΔP .

Simplification du tenseur des contraintes du milieu moyen $\bar{\tau}$

La conservation de la quantité de mouvement dans le cadre biphasique impose rigoureusement deux équations de type Navier-Stokes. En pratique, c'est très difficile de résoudre un tel système. Les modèles biphasiques en sciences de la Terre (e.g.,

8. Le lecteur intéressé pourra se référer à Bercovici et al. (2001)

(Mckenzie, 1984; Spiegelman, 1993a,b,c)) ont pour habitude de considérer la phase liquide comme inviscide, $\tau_f = 0$ et choisissent d'exprimer $\bar{\tau}$ sous la forme,

$$\begin{aligned}\tau_f &= 0 \\ \bar{\tau} &= (1 - \phi)\tau_m = \mu_m(1 - \phi) \left(\nabla \mathbf{v}_m + \nabla \mathbf{v}_m^T - \frac{2}{3} \nabla \cdot \mathbf{v}_m \right)\end{aligned}\quad (3.27)$$

Cela crée deux problèmes : la contrainte moyenne $\bar{\tau}$ s'annule lorsque la phase liquide devient prépondérante ($\phi = 1$) et nous ne pouvons plus calculer les vitesses, le terme $\nabla \cdot \mathbf{v}_m$ étant non nul, il faut itérer le calcul des solutions entre les équations d'équilibres de la phase solide et de la phase liquide.

Nous avons donc procédé différemment. Au lieu de définir $\bar{\tau}$ par $\bar{\tau} = \phi\tau_f + (1 - \phi)\tau_m$, nous avons choisi,

$$\begin{aligned}\tau_f &= 0 \\ \bar{\tau} &= (1 - \phi)\tau_m = \mu(\phi)(\nabla \bar{\mathbf{v}} + \nabla \bar{\mathbf{v}}^T)\end{aligned}\quad (3.28)$$

avec $\mu(\phi) \rightarrow \mu_f$ quand $\phi \rightarrow 0$ et $\mu(\phi) \rightarrow \mu_m$ quand $\phi \rightarrow 1$. Notre équation du milieu moyen converge bien vers celle de la phase dominante lorsque $\phi \rightarrow 0$ ou $\phi \rightarrow 1$ puisque $\bar{\mathbf{v}} \rightarrow \mathbf{v}_f$ quand $\phi \rightarrow 0$ et $\bar{\mathbf{v}} \rightarrow \mathbf{v}_m$ quand $\phi \rightarrow 1$.

Ainsi, la conservation de la quantité de mouvement pour les deux phases sera calculée à partir de l'équation de la conservation de la quantité de mouvement pour le milieu moyen,

$$0 = -\nabla \bar{P} + \nabla \cdot \left[\mu(\phi)(\nabla \bar{\mathbf{v}} + \nabla \bar{\mathbf{v}}^T) \right] + \bar{\rho} \mathbf{g} \quad (3.29)$$

qui est celle d'un fluide moyen incompressible, $\nabla \cdot \bar{\mathbf{v}} = 0$, et celle de la phase fluide à laquelle on a retiré les contraintes visqueuses⁹,

$$0 = -\phi(\nabla P_f - \rho_f \mathbf{g}) + c \Delta \mathbf{v} \quad (3.30)$$

Définition de c - Loi de percolation

Avant de définir comment notre modèle intègre la percolation, il est important de rappeler brièvement la notion d'interconnectivité du réseau liquide. En effet, pour de faible fraction de liquide, la percolation entre les grains sera possible uniquement si les gouttes de liquides sont interconnectées. L'interconnectivité du liquide est étroitement associée à l'angle de mouillage des gouttes qui est lui même une fonction des énergies

9. L'intérêt de garantir la validité du tenseur des contraintes du milieu moyen quelque soit la fraction de liquide est effectivement de pouvoir supprimer les contraintes visqueuses dans la conservation de la quantité de mouvement de la phase liquide.

de surface des interfaces solide-solide (i.e. joints de grains) et des interfaces solides-liquide. Lorsque l'angle de mouillage est élevé ($> 60^\circ$), la surface du liquide en contact avec le solide est trop faible pour permettre à deux gouttes d'entrer en contact. L'interconnectivité du réseau liquide à l'échelle de la matrice, et donc la percolation, sont donc liées aux énergies de surface des interfaces solide-solide et solide-liquide à l'échelle du grain. Néanmoins, nous n'aborderons pas la percolation à ce niveau de description dans ce modèle.

Lorsque que la géométrie des grains se complexifie, la détermination de ces quantités (e.g., tension de surface, angle de mouillage) devient difficile. Le lecteur peut se référer aux travaux de (Schmeling, 1985; Cmíral et al., 1998; Holness, 2006) pour des exemples à ce sujet. Dans ce modèle, la modélisation de l'interconnectivité des magmas sera réduite à une porosité de seuil, ϕ_s , en dessous de laquelle la percolation est impossible (Ahern and Turcotte, 1979). Pour $\phi > \phi_s$, on considère ici que le magma percole. L'angle de mouillage pour les magmas silicatés pourrait en effet être inférieur à 10° (Cmíral et al., 1998).

L'expression de c est généralement associée à la loi de Darcy. En effet, si l'on réécrit l'équation (3.24) en négligeant contraintes visqueuses et en imposant une vitesse nulle de la matrice, on a,

$$\mathbf{v}_f = \frac{\phi}{c}(-\nabla P_f + \rho_f \mathbf{g}) \quad (3.31)$$

L'équation de Darcy s'écrit¹⁰,

$$\phi \mathbf{v}_f = \frac{k}{\mu_l}(-\nabla P_f + \rho_f \mathbf{g}) \quad (3.32)$$

où k désigne la perméabilité de la matrice et μ_l la viscosité dynamique du liquide. Par identification de (3.31) et (3.32), on obtient,

$$c = \frac{\phi^2 \mu_l}{k} \quad (3.33)$$

La perméabilité k caractérise la résistance géométrique de la matrice à la percolation. Elle est généralement définie de la forme,

$$k(\phi) = k_0 \phi^n \quad (3.34)$$

dont la puissance n varie généralement entre 2 et 3 mais peut-être supérieure à 3 pour les magmas silicatés (Faul, 1997).

10. Historiquement, l'équation de Darcy s'écrit $v_D = \frac{k}{\mu}(-\nabla P_f + \rho_f g)$. Cependant la vitesse v_D représente une vitesse moyennée sur une surface S perpendiculaire au sens de l'écoulement. Dans les expériences de Darcy, cette surface S est associée à la section de colonne de sable à travers laquelle le liquide percole. En réalité, le liquide s'écoule uniquement entre les grains (i.e. à travers la porosité ϕ). Ainsi, on considère que $v_D = \phi \mathbf{v}_f$.

Définition de la différence de pression ΔP , modèle de compaction

Afin de déterminer une expression analytique simple du saut de pression ΔP à l'interface pore-grain (i.e., liquide-solide) lorsque l'on compacte la matrice, on commence par simplifier la géométrie d'une matrice poreuse. On considère ici deux cylindres de rayon R et R_0 et de même hauteur H dont les axes générateurs sont confondus. Le cylindre de petit diamètre ($R_0 \ll R$) contient le fluide incompressible (i.e. le pore) de viscosité μ_f . Ce dernier est inclut dans le cylindre rempli de solide incompressible (i.e. la matrice) de viscosité μ_m . On se place dans le cas où $R_0 \ll H$, ainsi le pore cylindrique peut-être considéré comme infini.

Lorsque que l'on compacte la matrice, on peut simplifier la vitesse du fluide $\tilde{\mathbf{v}}_f^z$ dans la direction de l'axe du cylindre (Bercovici et al., 2001) à,

$$\tilde{\mathbf{v}}_f^z = Wz \quad (3.35)$$

où la hauteur z est définie dans la direction de l'axe du cylindre et W est une constante à déterminer. En utilisant la conservation de la masse dans la phase fluide ($\nabla \cdot \tilde{\mathbf{v}}_f = 0$), on a,

$$\frac{1}{r} \frac{\partial(r\tilde{\mathbf{v}}_f^r)}{\partial r} = -W \quad (3.36)$$

d'où,

$$\tilde{\mathbf{v}}_f^r = \frac{-Wr}{2} \quad (3.37)$$

où $\tilde{\mathbf{v}}_f^r$ désigne la vitesse du fluide dans la direction radiale. Dans le solide, on considère que la champ de vitesse est uniquement radiale ($\tilde{\mathbf{v}}_m^z = 0$), ainsi par conservation de la masse, on a,

$$\frac{1}{r} \frac{\partial(r\tilde{\mathbf{v}}_m^r)}{\partial r} = 0 \quad (3.38)$$

De plus, la continuité de la vitesse radiale à l'interface impose,

$$\tilde{\mathbf{v}}_f^r(R_0) = \tilde{\mathbf{v}}_m^r(R_0) \quad (3.39)$$

On a donc,

$$\tilde{\mathbf{v}}_m^r = \frac{-WR_0^2}{2r} \quad (3.40)$$

L'équilibre des contraintes normales à l'interface impose,

$$-P_m + 2\mu_m \left(\frac{\partial \tilde{\mathbf{v}}_m^r}{\partial r} \right)_{R_0} = -P_f + 2\mu_f \left(\frac{\partial \tilde{\mathbf{v}}_f^r}{\partial r} \right)_{R_0} \quad (3.41)$$

En utilisant les équations (3.37) et (3.40) et (3.41), on obtient,

$$\Delta P = (\mu_f + \mu_m)W \quad (3.42)$$

ou encore,

$$\Delta P = (\mu_f + \mu_m) \left(\frac{-2}{R_0} \frac{\partial R_0}{\partial t} \right) \quad (3.43)$$

car $\frac{\partial R_0}{\partial t} = \tilde{\mathbf{v}}_m^r(R_0) = -\frac{WR_0}{2}$. En associant la variation temporelle de R_0 à la variation temporelle de la porosité ($\phi = R_0^2/R^2$), on montre que,

$$\Delta P = \frac{(\mu_f + \mu_m)}{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (3.44)$$

dont une expression symétrique de l'équation (3.44) serait de la forme,

$$\Delta P = \frac{(\mu_f + \mu_m)}{\phi(1 - \phi)} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (3.45)$$

Enfin, en utilisant la conservation de la masse pour les quantités moyennées (équation 3.5), on obtient ¹¹,

$$\Delta P = -\frac{K\mu_m}{\phi} \nabla \cdot \mathbf{v}_m \quad (3.46)$$

3.2.4 Conservation de l'énergie

Les équations de conservation de l'énergie totale, l'énergie interne et de production d'entropie sont discutées en détails dans Šrámek et al. (2007) ou dans Ricard (2007). Elles aboutissent à une expression de l'évolution de la température sous la forme,

$$\rho_f \phi C_f \frac{D_f T}{Dt} + \rho_m (1 - \phi) C_m \frac{D_m T}{Dt} = L\Gamma + \bar{\rho} \bar{H} - \nabla \cdot q + \Psi, \quad (3.47)$$

où les dérivées $D_i/Dt = \partial/\partial t + \mathbf{v}_i \cdot \nabla$ contiennent les termes d'advection avec la vitesse de chaque phase, q est le flux diffusif et où Ψ contient les termes de dissipation.

Ici nous négligeons Ψ , nous considérons que $\rho_f C_f = \rho_m C_m = \rho_0 C$ et nous utilisons donc,

$$\rho_0 C \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \bar{\mathbf{v}} \cdot \nabla T \right) = D\Delta T + \Gamma L \quad (3.48)$$

où l'opérateur Δ désigne le laplacien scalaire et D la diffusivité thermique.

11. Attention à ne pas confondre \mathbf{v}_m et $\tilde{\mathbf{v}}_m$.

Taux de fusion/cristallisation I

Ce modèle biphasique se focalise sur les aspects de premier ordre du couplage de la convection avec la fusion/cristallisation dans le cadre de la dynamique d'un océan de magma. Ainsi la relation qui gouverne le taux de fusion/cristallisation mérite une attention particulière.

La thermodynamique telle que celle décrite dans le chapitre premier de cette thèse fournit uniquement les conditions nécessaires à l'équilibre. Cependant, ce sont des phénomènes cinétiques, relevant de la thermodynamique hors-équilibre, qui définissent la vitesse à laquelle le changement de phase s'opère. D'une manière générale, le processus de cristallisation reste actuellement très mal compris et les lois qui décrivent son comportement sont souvent empiriques (Solomatov and Stevenson, 1993c,b,a; Pearce, 1994). Celui-ci peut se diviser en deux étapes : la nucléation et la croissance des grains.

La nucléation désigne l'étape qui est responsable de la génération d'un tout premier grain solide à partir du liquide. Ce problème majeur se heurte au paradoxe suivant : un grain doit être assez grand pour être stable. En effet, en dessous d'un rayon critique r_c , l'énergie de surface du grain est trop grande pour être contrebalancée par le gain d'énergie volumique. Généralement, on estime que la présence d'impureté dans le système permet d'éviter ces difficultés.

Une fois le rayon critique atteint, on admet actuellement que la croissance du grain est contrôlée par la chimie de l'environnement directement situé autour du grain (e.g., diffusion chimique) et par les processus cinétiques opérant à l'interface solide liquide. Ces derniers étant extrêmement difficiles à aborder étant donné qu'ils peuvent aussi dépendre de l'environnement chimique. Lorsque que le grain croît tellement vite que l'environnement ne peut fournir les éléments nécessaires à la cristallisation (e.g., respecter le partitionnement chimique solide-liquide), on parle de croissance "*diffusion control*". À l'inverse, lorsque l'environnement chimique est toujours à même de respecter l'équilibre chimique entre les phases, on parle de croissance "*growth rate control*". Ces phénomènes ont largement été étudiés afin de comprendre la zonation des cristaux, notamment des plagioclases, formés dans les chambres magmatiques (Homma, 1932; Bottinga et al., 1966; Pearce, 1994; Ginibre et al., 2007). Dans un système macroscopique composé de plusieurs grains en cours de cristallisation, la cristallisation des gros grains s'effectue au détriment des plus petits. On parle alors de processus d'*Ostwald Rippening*. Énergétiquement, ce processus peut-être compris comme une diminution de l'énergie totale du système par diminution de l'énergie de surface. Ce mécanisme de croissance a été étudié dans le cadre de la cristallisation d'océan de magma par (Solomatov and Stevenson, 1993b).

Compte tenu de l'état actuel des connaissances de ces processus à l'échelle du

grain, il ne semble pour l'instant pas raisonnable de vouloir les transposer à l'échelle du manteau terrestre dans le cadre d'un modèle biphasique de cristallisation. Ainsi, nous réduisons ici ce problème de cinétique de cristallisation uniquement à un problème de thermodynamique à l'équilibre. Dans ce modèle, on choisit de contraindre le taux de cristallisation par la chaleur latente.

Les équations suivantes décrivent le cas de la fusion. Celles-ci sont facilement transposables dans le cas de la cristallisation. Notons que pour le cas biphasique où les solides et les liquides ont la même composition, liquidus et solidus sont confondus (i.e. fusion congruente). Soit $T \geq T_L$ la température avant changement de phase (c'est à dire obtenue en résolvant l'équation de la chaleur (eq. 3.48) sans le terme Γ) et T_L la température du changement de phase, le taux de fusion maximum $\delta\phi = \Gamma/\rho_0$ qui peut se produire s'écrit,

$$\delta\phi = \frac{\rho_0 C(T - T_L)}{L} \quad (3.49)$$

Si la fraction de solide est assez grande pour pouvoir lui retirer une quantité $\delta\phi$, la proportion de solide devient $\phi - \delta\phi$ et on ramène la température du système à la température d'équilibre T_L . Si la quantité de solide est limitante, la température finale T' sera,

$$T' = T - (1 - \phi) \frac{L}{\rho_0 C} \quad (3.50)$$

et la proportion de solide devient nulle.

3.2.5 Expression finale des équations de conservation de la quantité de mouvement

Ce modèle souhaite décrire au premier ordre la convection thermique d'un océan de magma biphasique comportant une phase liquide de densité ρ_f et une phase solide de densité ρ_m . On choisit ainsi,

$$\begin{aligned} \rho_m &= \rho_0(1 - \alpha T) + \frac{1}{2}\delta\rho_1 \\ \rho_f &= \rho_0(1 - \alpha T) - \frac{1}{2}\delta\rho_1 \end{aligned} \quad (3.51)$$

où $\delta\rho_1$ représente l'écart constant de densité entre les phases solides et liquides. Par soucis de simplification, on admet que liquide et le solide ont la même expansion thermique α . On a donc pour le milieu moyen,

$$\bar{\rho} = \rho_0(1 - \alpha T) + \frac{\delta\rho_1}{2} - \phi\delta\rho_1 \quad (3.52)$$

On peut ainsi définir pour le milieu moyen l'écart à la pression lithostatique Π ,

$$\Pi = \bar{P} - \left(\rho_0 + \frac{\delta\rho_1}{2} \right) gz \quad (3.53)$$

Dans la suite, on choisit d'utiliser uniquement la conservation de la quantité de mouvement dans la phase liquide et celle dans le milieu moyen¹². En utilisant la définition de Π (équation 3.53), l'équation de conservation de la quantité de mouvement pour le milieu moyen s'écrit,

$$0 = -\nabla \Pi + \nabla \cdot \bar{\tau} - \rho_0 \alpha T \mathbf{g} - \delta\rho_1 \phi \mathbf{g} \quad (3.54)$$

En utilisant la définition du saut de pression à l'interface solide-liquide¹³ (équation 3.46), la définition de Π (équation 3.53) et sachant que $\nabla \cdot \mathbf{v}_m = \nabla \cdot \phi \Delta \mathbf{v}$ (équation 3.10), la conservation de la quantité de mouvement pour la phase liquide s'écrit,

$$c\phi \Delta \mathbf{v} = \phi^2 \left(\nabla \cdot \bar{\tau} + \nabla \left[\frac{1-\phi}{\phi} K \mu_s \nabla \cdot \phi \Delta \mathbf{v} \right] + \delta\rho_1 (1-\phi) \mathbf{g} \right) \quad (3.55)$$

La percolation est décrite à travers la valeur c ,

$$c = \frac{\phi^{2-n} \mu_l}{k_0} \quad (3.56)$$

que l'on réduira à une constante en choisissant $n = 2$ pour la loi de perméabilité.

Le tenseur des contraintes du milieu moyen s'écrit,

$$\bar{\tau} = \mu(\phi)(\nabla \bar{\mathbf{v}} + \nabla \bar{\mathbf{v}}^T) \quad (3.57)$$

3.3 Adimensionnalisation

On utilise l'adimensionnalisation classiquement utilisée pour la convection thermique de type Rayleigh-Bénard. Les longueurs sont adimensionnées par l'épaisseur du manteau H , le temps par le temps de la diffusion thermique H^2/D , les vitesses par D/H , la température par la différence de température entre la surface et le bas

12. Pour résoudre la conservation de la quantité de mouvement dans un milieu biphasique, libre à nous de choisir deux équations parmi les équations de conservations de la phase fluide, de la phase liquide et du milieu moyen.

13. On admet aussi que $\bar{P} = \phi P_f + (1-\phi)P_m$.

du manteau terrestre ΔT_m et la pression par $\mu_s D/H^2$. On peut donc réécrire les équations (3.54), (3.55) et (3.48) sous leurs formes adimensionnées¹⁴,

$$-\nabla \Pi + \nabla \cdot \underline{\tau}_m - R_T T \hat{\mathbf{z}} - R_P \phi \hat{\mathbf{z}} = 0 \quad (3.58)$$

$$\phi \Delta \mathbf{v} = \delta^2 \phi^2 \left(\nabla \cdot \underline{\tau}_m + \nabla \left[\frac{1-\phi}{\phi} \nabla \cdot (\phi \Delta \mathbf{v}) \right] + (1-\phi) R_P \hat{\mathbf{z}} \right) \quad (3.59)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \bar{\mathbf{v}} \cdot \nabla T = \Delta T + \frac{\Gamma}{\rho_0} S_t \quad (3.60)$$

où $\hat{\mathbf{z}}$ désigne le vecteur unitaire orienté dans le sens de la gravité. Ces équations font apparaître cinq nombres adimensionnés. Le nombre de Rayleigh thermique R_T et le nombre de Rayleigh associé à la différence de densité entre les phases R_P ,

$$\begin{aligned} R_T &= \frac{\rho_0 \alpha \Delta T_m g H^3}{D \mu_s}, \\ R_P &= \frac{\delta \rho_1 g H^3}{D \mu_s} \end{aligned} \quad (3.61)$$

la longueur de compaction adimensionnée δ ,

$$\delta^2 = \frac{\mu_s}{c H^2} \quad (3.62)$$

le contraste de viscosité entre la phase solide et la phase liquide ζ qui apparaît dans l'expression de la viscosité moyenne associé au tenseur des contraintes moyennes normalisé $\underline{\tau}_m$,

$$\underline{\tau}_m = \bar{\mu}(\zeta, \phi) \left(\nabla \bar{\mathbf{v}} + \nabla^T \bar{\mathbf{v}} \right) \quad (3.63)$$

où,

$$\zeta = \frac{\mu_l}{\mu_s} \quad (3.64)$$

et le nombre de Stefan,

$$S_t = \frac{L}{C \Delta T_m} \quad (3.65)$$

14. Dans la suite, on travaillera uniquement avec les quantités adimensionnées. Afin d'alléger leurs écritures, on ne les distingue pas des quantités dimensionnées avec une typographie spécifique.

3.4 Introduction des espèces chimiques dans le modèle biphasique

L'intérêt de généraliser ce modèle biphasique à plusieurs espèces chimiques est d'introduire des variations de compositions, et donc de densités, entre les phases solides et liquides telles que celles mentionnées dans le premier chapitre de cette thèse (e.g., enrichissement en fer). Nous montrons dans cette partie que ces équations ne diffèrent pas sensiblement de celles développées dans le cadre biphasique.

On ne distingue pas la perovskite des ferropericlases dans la phase solide. La phase solide $1 - \phi$, se décompose en une espèce légère ϕ_1 (e.g., le *end-member* magnésien) et une espèce lourde ϕ_2 (e.g., le *end-member* ferreux). De la même façon, la phase liquide ϕ est composée de leur équivalent noté ϕ_3 pour l'espèce légère et ϕ_4 pour l'espèce lourde. Ainsi, même si ce modèle comporte désormais quatre espèces chimiques, celui-ci reste un modèle biphasique dans la mesure où ces espèces sont comprises d'un point de vue mécanique soit dans la phase liquide soit dans la phase solide (i.e., le nombre d'équation de la conservation de la quantité de mouvement ne change pas). On a donc,

$$1 - \phi = \phi_1 + \phi_2 \quad (3.66)$$

et

$$\phi = \phi_3 + \phi_4 \quad (3.67)$$

Les densités de ces quatres espèces chimiques sont définies de façon similaire au cas biphasique,

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \rho_0(1 - \alpha T) + \frac{1}{2}\delta\rho_1 - \frac{1}{2}\delta\rho_2 \\ \rho_2 &= \rho_0(1 - \alpha T) + \frac{1}{2}\delta\rho_1 + \frac{1}{2}\delta\rho_2 \\ \rho_3 &= \rho_0(1 - \alpha T) - \frac{1}{2}\delta\rho_1 - \frac{1}{2}\delta\rho_2 \\ \rho_4 &= \rho_0(1 - \alpha T) - \frac{1}{2}\delta\rho_1 + \frac{1}{2}\delta\rho_2 \end{aligned} \quad (3.68)$$

où $\delta\rho_2$ représente la différence la densité entre les espèces lourdes et légères au sein d'une même phase (i.e. liquide ou solide),

$$\rho_2 - \rho_1 = \rho_4 - \rho_3 = \delta\rho_2 \quad (3.69)$$

3.4.1 Tranposition des équations de conservation de 2 à 4 phases

Équations de continuité

La conservation de la masse dans ce modèle à quatre phases diffère uniquement par le terme du taux de changement de phase. En effet, si l'on souhaite modéliser de la fusion incongruente, il faut distinguer le taux de changement de phase de la phase légère Γ_1 de celui de la phase lourde Γ_2 . De la même manière que pour le cas biphasique, on fait une approximation de "Boussinesq" ainsi $\rho_1 \approx \rho_2 \approx \rho_3 \approx \rho_4 \approx \rho_0$ et on a,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_1}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{v}_f \phi_1 &= \frac{\Gamma_1}{\rho_0} \\ \frac{\partial \phi_2}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{v}_f \phi_2 &= \frac{\Gamma_2}{\rho_0} \\ \frac{\partial \phi_3}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{v}_m \phi_3 &= -\frac{\Gamma_1}{\rho_0} \\ \frac{\partial \phi_4}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{v}_m \phi_4 &= -\frac{\Gamma_2}{\rho_0} \end{aligned} \quad (3.70)$$

Nous détaillons ces expressions dans la partie (3.4.2).

Conservation de la quantité de mouvement

Les équations de conservation de la quantité de mouvement intègrent dans ce cas, un nouveau nombre adimensionné associé à la différence de densité entre la phase lourde et la phase légère R_C ,

$$R_C = \frac{\delta \rho_2 g H^3}{D \mu_s} \quad (3.71)$$

On a pour le milieu moyen,

$$-\nabla \Pi + \nabla \cdot \underline{\boldsymbol{\tau}}_m - R_T T \hat{\mathbf{z}} - R_P \phi \hat{\mathbf{z}} + \frac{1}{2} R_C (\phi_2 + \phi_4 - \phi_1 - \phi_3) \hat{\mathbf{z}} = 0 \quad (3.72)$$

et pour l'équation de Darcy généralisée,

$$\phi \Delta \mathbf{v} = \delta^2 \phi^2 \left(\nabla \cdot \underline{\boldsymbol{\tau}}_m + \nabla \left[\frac{1-\phi}{\phi} \nabla \cdot (\phi \Delta \mathbf{v}) \right] + (1-\phi) R_P \hat{\mathbf{z}} + \frac{1}{2} R_C (1-\phi) \left(\frac{\phi_3 - \phi_4}{\phi} + \frac{\phi_2 - \phi_1}{1-\phi} \right) \hat{\mathbf{z}} \right) \quad (3.73)$$

Conservation de l'énergie

On ne distingue pas la chaleur latente associée à la cristallisation de l'espèce lourde de celle de l'espèce légère. L'équation de la conservation de l'énergie reste ainsi identique au cas biphasique.

3.4.2 Définition de Γ_1 et Γ_2 - Paramétrisation de la cristallisation fractionnée

Dans le cas de la fusion (ou cristallisation) incongruente, pour une température donnée, la fraction de liquide f_l à l'équilibre est une fonction de la concentration du système en élément lourd (figure 3.1) que l'on note X^H ,

$$X^H = \phi_2 + \phi_4 \quad (3.74)$$

Avant de déterminer explicitement Γ_1 et Γ_2 , on peut déterminer la quantité de matière Γ_c qui changera de phase indépendamment de la composition. On procède de la même manière que pour le cas biphasique (partie 3.2.4).

On note ϕ et T la fraction de liquide et la température avant changement de phase. Γ_c est contrainte par la conservation de l'énergie. Cependant, la fraction de liquide $\phi' = \Gamma_c + \phi$ et la température T' après la réaction de fusion (ou cristallisation) sont désormais aussi contraintes par le diagramme de phase (figure 3.1). On a donc,

$$\begin{cases} \rho_0 C(T' - T) = \Gamma_c L \\ f_l(X^H, T') = \frac{\Gamma_c}{\rho_0} + \phi \end{cases} \quad (3.75)$$

L'expression du système (3.75) est assez générale pour modéliser différents diagrammes de phase. En effet, la fonction $f_l(X^H, T)$ n'a pas ici de forme particulière. Après avoir résolu pour T' et Γ_c le système (3.75), on peut redistribuer les quatre espèces chimiques à partir d'un coefficient de partage K ¹⁵,

$$K = \frac{\left(\frac{\phi'_3}{\phi'_4}\right)}{\left(\frac{\phi'_3}{\phi'_2}\right)} \quad (3.76)$$

où ϕ'_1 , ϕ'_2 , ϕ'_3 et ϕ'_4 désignent les proportions des quatre espèces après changement de

15. Le lecteur peut se reporter à la définition des coefficients de partages entre solide et liquide (chapitre 2, equations 2.2 et 2.3).

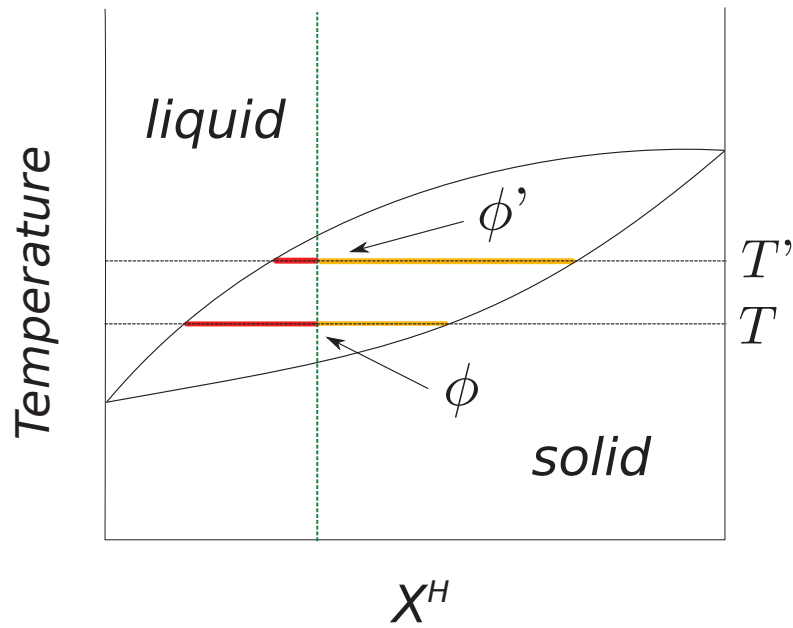


FIGURE 3.1 – Diagramme de phase simplifié illustrant le lien entre la fraction de liquide (proportion du trait jaune par rapport à la largeur de la "loupe") et la température. Pour une composition en fer donnée (e.g., $X^H = \phi_2 + \phi_4$), le diagramme de phase relie la variation de la température et la variation de la fraction de liquide à l'équilibre thermodynamique. La variation de la température est aussi liée à la variation de la fraction de liquide via l'équation de conservation de l'énergie (le changement de phase coûte de l'énergie).

phase. La conservation de la masse impose,

$$\begin{aligned}\phi'_1 &= 1 - X^H - \phi'_3 \\ \phi'_2 &= X^H - \phi'_4 = X^H - (\phi' - \phi'_3) \\ \phi'_4 &= \phi' - \phi'_3\end{aligned}\tag{3.77}$$

On peut ainsi résoudre l'équation (3.76) pour ϕ'_3 . On obtient ainsi,

$$\frac{\Gamma_1}{\rho_0} = \phi'_1 - \phi_1\tag{3.78}$$

et

$$\frac{\Gamma_2}{\rho_0} = \phi'_2 - \phi_2\tag{3.79}$$

3.5 Résolution numérique

Cette partie décrit les outils numériques choisis pour résoudre les équations adimensionnées du modèle biphasique¹⁶. Même si ces outils relèvent plutôt du domaine des méthodes numériques, ils méritent une attention particulière dans la mesure où ils définissent la faisabilité technique de la modélisation des processus géophysiques qui nous intéressent.

Le modèle est discrétisé en géométrie cartésienne à deux dimensions. Les schémas utilisés sont basés sur des méthodes en différences finies et en volumes finis. La résolution des équations décrites précédemment équivaut ainsi à inverser des systèmes matriciels. La rapidité de l'inversion étant intimement liée à la structure de la matrice (e.g., creuse, bande diagonale...), nous préciserons pour chaque grande étape le nombre de diagonales non-nulles des matrices impliquées. Ceci permet d'estimer au premier ordre le temps de calcul des étapes majeures de résolution décrites ci-dessous,

1. On se donne initialement un champ de température T et un champ de porosité ϕ .
2. On commence par résoudre l'équation de la conservation de la quantité de mouvement pour le milieu moyen (équation 3.58).

$$-\nabla \Pi + \nabla \cdot \underline{\tau}_m = R_T T \hat{\mathbf{z}} + R_P \phi \hat{\mathbf{z}}$$

16. Même si les équations pour le modèle à quatre espèces chimiques ont été développées, celles-ci n'ont pas encore été implémentées par manque de temps. Cependant celle-ci devrait nécessiter des modifications mineures au modèle biphasique déjà opérationnel.

En effet, celle-ci dépend uniquement des champs de porosité et de température¹⁷. Les grandes lignes de la résolution de cette équation sont discutées dans la partie (3.5.1). À l'issu de ce calcul, on connaît le champ de vitesse du milieu moyen $\bar{\mathbf{v}}$.

3. L'advection de la porosité nécessite de connaître en plus de la vitesse du milieu moyen $\bar{\mathbf{v}}$, la différence des vitesses $\Delta\mathbf{v}$ (équation 3.11). Celle-ci est contrainte par l'équation de Darcy généralisée (equation 3.59),

$$\phi\Delta\mathbf{v} = \delta^2\phi^2 \left(\nabla \cdot \underline{\boldsymbol{\tau}}_m + \nabla \left[\frac{1-\phi}{\phi} \nabla \cdot (\phi\Delta\mathbf{v}) \right] + (1-\phi)R_P\hat{\mathbf{z}} \right)$$

Cette équation fait cependant intervenir le tenseur des contraintes du milieu moyen qui n'est connu qu'une fois l'équation de Stokes pour le milieu moyen résolue (étape précédente). La résolution numérique de ce système est décrite dans la partie (3.5.2). À l'issu de ce calcul, on connaît les champs de vitesse \mathbf{v}_f et \mathbf{v}_m .

4. Dès lors que l'on connaît \mathbf{v}_f , on peut advecter la porosité grâce à l'équation de conservation de la masse (equation 3.4) dont on néglige pour l'instant le terme de création Γ ,

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{v}_f\phi = 0$$

La précision de la résolution numérique de l'advection est un problème numérique bien connu et peut s'avérer critique lorsque la vitesse de transport devient conséquente. Les schémas numériques d'advection seront présentés dans la partie (3.5.3). À l'issu de ce calcul, on connaît le champ de porosité ϕ .

5. On résout ensuite¹⁸ l'équation de la conservation de l'énergie qui n'est autre qu'un équation d'advection/diffusion (équation 3.60). Comme pour la porosité, on néglige pour l'instant le terme source ΓS_t ,

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \bar{\mathbf{v}} \cdot \nabla T = \Delta T$$

Cette équation sera résolue à l'aide des mêmes schémas numériques utilisés pour advecter la porosité (partie 3.5.3). À l'issu de ce calcul, on connaît le champ de température T .

17. Si les vitesses des deux phases \mathbf{v}_f et \mathbf{v}_m interviennent explicitement dans l'expression du tenseurs des contraintes τ_m * les étapes 2 et 3 de cet algorithme doivent être couplées.

18. Cette équation peut évidemment être résolue dès que l'on connaît la vitesse du milieu moyen $\bar{\mathbf{v}}$.

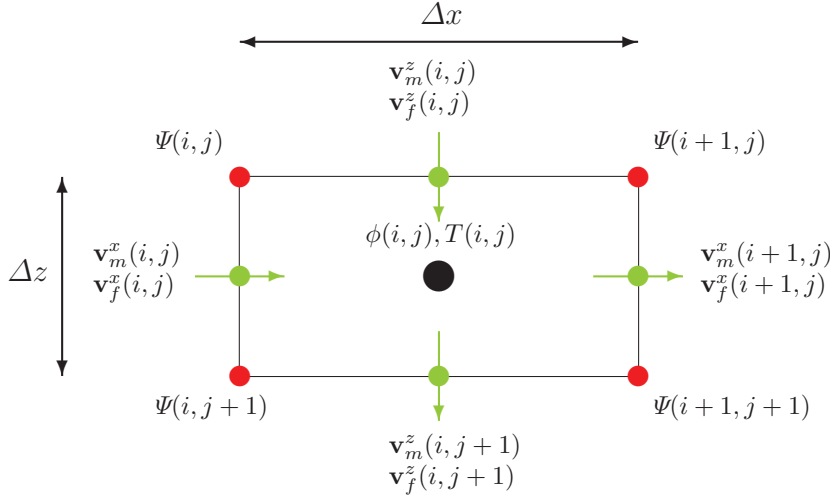


FIGURE 3.2 – Maillage décalé sur une grille régulière. La résolution des équations de conservation de la masse et de la température en volumes finis nécessite la définition des flux (ou des vitesses, points verts) sur les bords de la maille et des quantités à conserver (ϕ et T) au milieu (point noir). Les vitesses seront calculées en fonction de courant Ψ au milieu des côtés (points verts). La fonction de courant Ψ est ainsi définie sur les coins de la maille (points rouges).

Dès lors que l'on connaît le champ de température T et le champ de porosité ϕ , on peut vérifier que le système est à l'équilibre thermodynamique et éventuellement corriger les compositions et la température pour conserver l'enthalpie du système. On peut ensuite passer à la résolution du pas de temps de suivant en recommençant à l'étape 1.

Les outils présentés ci-après sont largement inspirés des modèles numériques bi-phasiques de Šrámek (2007). La tâche majeure de mon travail a été d'adapter leurs routines numériques à la résolution de l'équation de Stokes pour le milieu moyen. Les équations différentielles sont résolues par la méthode des différences finies sur un maillage régulier décalé. Ce maillage est appelé "décalé" car les quantités à résoudre (e.g., T , ϕ , \bar{v} ...) ne sont pas toutes définies sur les mêmes points de la grille (voir figure 3.2). Les conditions aux limites mécaniques sont à glissements libres sur les quatre parois du domaine. Les conditions aux limites thermiques en haut et en bas du domaine sont des températures fixes, des flux nuls à droite et à gauche du domaine.

3.5.1 Résolution de l'équation de Navier-Stokes pour le milieu moyen en différences finies

L'équation de Stokes est résolue en fonction de courant Ψ . Le champ de vitesse du milieu moyen $\bar{\mathbf{v}}$ à divergence nulle s'écrit,

$$\bar{\mathbf{v}} = \nabla \times \Psi = -\frac{\partial \Psi}{\partial z} \hat{\mathbf{x}} + \frac{\partial \Psi}{\partial x} \hat{\mathbf{z}} \quad (3.80)$$

Dans la suite, on allège l'écriture des dérivées partielles par la typographie suivante,

$$\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} = \partial_{xy} \quad (3.81)$$

En prenant le rotationnel de l'équation (3.58), on a,

$$\bar{\mu} \nabla \times [\nabla^2 \nabla \times \Psi] + \nabla^2 [\nabla \times \Psi] \nabla \times \bar{\mu} = (R_T \partial_x T + R_P \partial_x \phi) \hat{\mathbf{z}} \quad (3.82)$$

où ∇^2 désigne l'opérateur laplacien vectoriel. Après développement, on obtient,

$$\begin{aligned} & \bar{\mu} (\partial_{xxxx} \Psi + 2\partial_{xx} \partial_{zz} \Psi + \partial_{zzzz} \Psi) \\ & + \partial_{zxx} \Psi \partial_z \bar{\mu} + \partial_{xzz} \Psi \partial_x \bar{\mu} \\ & + 4\partial_{zx} \Psi \partial_{zx} \bar{\mu} \\ & + (\partial_{xx} \Psi - \partial_{zz} \Psi) (\partial_{xx} \bar{\mu} - \partial_{zz} \bar{\mu}) \\ & + \partial_x \bar{\mu} \partial_{xxx} \Psi + \partial_z \bar{\mu} \partial_{zzz} \Psi = (R_T \partial_x T + R_P \partial_x \phi) \hat{\mathbf{z}} \end{aligned} \quad (3.83)$$

En discrétisant l'équation (3.83), on peut montrer que la résolution de l'équation de Stokes revient à inverser une matrice de dimensions $(n \times m)^2$ où n et m désignent respectivement le nombre de lignes et le nombre de colonnes du maillage. L'expression discrétisée de l'équation (3.83) fournie en annexe (A.1), permet de montrer que cette matrice bande est constituée de treize lignes non nulles parallèles à la diagonale. Cette inversion est calculée de manière exacte.

3.5.2 Résolution de la loi de Darcy généralisée

On présente ici deux méthodes de résolution de l'équation de Darcy généralisée. La première est une version itérative, très rapide mais peu stable lorsque le champ de porosité comporte de courte longueur d'onde ou varie rapidement dans le temps. La seconde méthode résout exactement l'équation de Darcy généralisée mais est très couteuse en temps de calcul. En pratique, le code numérique biphasique dispose des deux méthodes qu'il peut ainsi utiliser au mieux.

Méthode itérative

On résout l'équation de Darcy généralisée pour la quantité $\mathbf{V} = \phi \Delta \mathbf{v}$, on a ainsi,

$$\left(1 - \delta^2 \phi^2 \nabla \frac{1-\phi}{\phi} \nabla \cdot\right) \mathbf{V} = \delta^2 \phi^2 (\nabla \cdot \underline{\tau}_m + (1-\phi) R_P \hat{\mathbf{z}}) \quad (3.84)$$

La quantité $\nabla \cdot \tau_m$ est calculée à partir de la fonction de courant déterminée précédemment.

$$\nabla \cdot \tau_m = \begin{pmatrix} -\bar{\mu} \partial_z \nabla^2 \Psi - 2 \partial_{xz} \Psi \partial_x \bar{\mu} + (\partial_{xx} \Psi - \partial_{zz} \Psi) \partial_z \bar{\mu} \\ \bar{\mu} \partial_x \nabla^2 \Psi + 2 (\partial_{zx} \Psi) \partial_z \bar{\mu} + (-\partial_{zz} \Psi + \partial_{xx} \Psi) \partial_x \bar{\mu} \end{pmatrix} \quad (3.85)$$

En décomposant l'équation (3.84) dans les deux directions de l'espace, on a,

$$\begin{cases} \mathbf{V}_x - \delta^2 \phi^2 \partial_x \frac{1-\phi}{\phi} \partial_x (\mathbf{V}_x + \mathbf{V}_z) = \delta^2 \phi^2 (\nabla \cdot \underline{\tau}_m \cdot \hat{\mathbf{x}}) \\ \mathbf{V}_z - \delta^2 \phi^2 \partial_z \frac{1-\phi}{\phi} \partial_z (\mathbf{V}_x + \mathbf{V}_z) = \delta^2 \phi^2 (\nabla \cdot \underline{\tau}_m \cdot \hat{\mathbf{z}} + (1-\phi) R_P \hat{\mathbf{z}}) \end{cases} \quad (3.86)$$

Sous cette forme, l'équation de Darcy est équivalente à la résolution de deux équations couplées dans les directions $\hat{\mathbf{x}}$ et $\hat{\mathbf{z}}$. On se donne les champs scalaires \mathbf{V}_x^k et \mathbf{V}_z^k , on choisit de résoudre le système suivant en itérant sur k ,

$$\begin{cases} \left(1 - \delta^2 \phi^2 \partial_x \frac{1-\phi}{\phi} \partial_x\right) \mathbf{V}_x^{k+1} = \delta^2 \phi^2 \left(\nabla \cdot \underline{\tau}_m \cdot \hat{\mathbf{x}} + \partial_x \frac{1-\phi}{\phi} \partial_z \mathbf{V}_z^k\right) \\ \left(1 - \delta^2 \phi^2 \partial_z \frac{1-\phi}{\phi} \partial_z\right) \mathbf{V}_z^{k+1} = \delta^2 \phi^2 \left(\nabla \cdot \underline{\tau}_m \cdot \hat{\mathbf{z}} + (1-\phi) R_P \hat{\mathbf{z}} + \partial_z \frac{1-\phi}{\phi} \partial_x \mathbf{V}_x^k\right) \end{cases} \quad (3.87)$$

La convergence de l'itération est mesurée à partir d'un critère d'arrêt basé sur la quantité suivante,

$$\varepsilon = \sum_{i,j} \left[\left(\mathbf{V}_x^{k+1}(i,j) - \mathbf{V}_x^k(i,j) \right)^2 + \left(\mathbf{V}_z^{k+1}(i,j) - \mathbf{V}_z^k(i,j) \right)^2 \right] \quad (3.88)$$

En discrétisant le système (3.86), on peut montrer que la résolution de l'équation de Darcy se résume ici à l'inversion itérative de $(n+m)$ (i.e. pour chaque ligne i et pour chaque colonne j) matrices tridiagonales¹⁹. La détermination itérative du champ de vitesse $\phi \Delta \mathbf{v}$ est ainsi relativement rapide. Cependant, si le champ de vitesse \mathbf{V} solution de l'équation du système (3.86) s'avère être "loin" du champ de vitesse avant résolution, la convergence de cette méthode n'est pas garantie. L'expression discrétisée du système (3.86) est fournie en annexe (A.2).

19. Soit k le nombre d'itération, on a donc $k \times (n+m)$ matrices tridiagonales à inverser pour déterminer le champ de vitesse $\phi \Delta \mathbf{v}$.

Méthode exacte

La méthode exacte consiste à résoudre exactement le terme $\nabla \cdot \phi \Delta \mathbf{v}$. En prenant la divergence de l'équation de Darcy, on a,

$$D - \nabla \cdot \left[\delta^2 \phi^2 \nabla \left(\frac{1 - \phi}{\phi} \right) D \right] = \nabla \cdot \phi^2 \delta^2 F \quad (3.89)$$

avec,

$$D = \nabla \cdot \phi \Delta \mathbf{v} \quad (3.90)$$

et

$$F = \nabla \cdot \underline{\tau}_m + (1 - \phi) R_P \hat{\mathbf{z}} \quad (3.91)$$

On peut ainsi déterminer exactement le champ scalaire D en inversant pour D l'équation (3.89) discrétisée. Le lecteur trouvera l'expression discrétisée de l'équation (3.89) en annexe (A.3) qui se résume à une matrice composée de cinq diagonales.

Une fois la quantité scalaire D connue, le vecteur $\phi \Delta \mathbf{v}$ est obtenu explicitement par l'équation de Darcy,

$$\phi \Delta \mathbf{v} = \delta^2 \phi^2 \left(\nabla \cdot \underline{\tau}_m + \nabla \left[\frac{1 - \phi}{\phi} D \right] + (1 - \phi) R_P \hat{\mathbf{z}} \right) \quad (3.92)$$

3.5.3 Schéma d'advection/diffusion

Une fois les champs de vitesse connus, nous résolvons l'équation de transport de la porosité (équations 3.4 et 3.5) puis l'équation d'advection/diffusion pour la température (3.60). Nous utilisons le même schéma numérique pour résoudre ces deux équations que l'on note sous une forme plus générale :

$$\partial_t X = \Omega X \quad (3.93)$$

où X désigne la variable à transporter et $\Omega X = -\bar{\mathbf{v}} \cdot \nabla X$ pour l'équation de la porosité et $\Omega X = \Delta X - \bar{\mathbf{v}} \cdot \nabla X$ pour l'équation de la température. Cette équation est résolue grâce à un schéma aux directions alternées [Peaceman et Rashford, Douglas 1955] (voir annexe A.5).

En séparant les deux directions de l'espace $\hat{\mathbf{x}}$ et $\hat{\mathbf{z}}$, l'équation précédente devient :

$$\partial_t X = (\Omega_x + \Omega_z) X \quad (3.94)$$

Alors le schéma aux directions alternées pour résoudre cette équation s'écrit,

$$\begin{cases} \left(1 - \frac{\Delta t}{2} \Omega_x^n\right) X^{n+\frac{1}{2}} = \left(1 + \frac{\Delta t}{2} \Omega_z^n\right) X^n \\ \left(1 - \frac{\Delta t}{2} \Omega_z^{n+1}\right) X^{n+1} = \left(1 + \frac{\Delta t}{2} \Omega_x^n\right) X^{n+\frac{1}{2}} \end{cases} \quad (3.95)$$

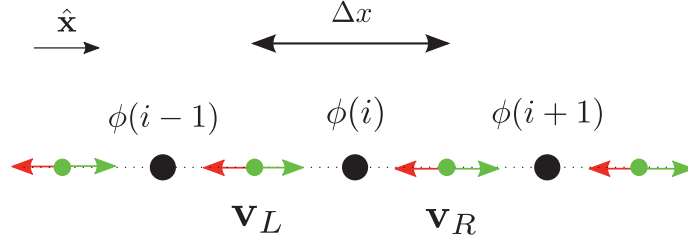


FIGURE 3.3 – Maillage 1D simplifié. Flèches vertes : l’advection s’effectue dans le sens positif (\mathbf{v}^+). Flèches rouges : l’advection s’effectue dans le sens négatif (\mathbf{v}^-). En accord avec le maillage décalé (figure 3.2), on a $\mathbf{v}_L = \mathbf{v}(i)$ et $\mathbf{v}_R = \mathbf{v}(i+1)$.

Ce schéma est du second ordre de précision en temps et inconditionnellement stable. Nous utilisons une formulation en volumes finis et différences finies du 2nd ordre de précision pour la discrétisation spatiale. Une attention particulière est portée au traitement du terme de transport $-\bar{\mathbf{v}} \cdot \nabla$. En effet, lorsque ce terme est important par rapport au terme de diffusion (i.e. lorsque le nombre de Péclet de grille est $\gg 1$), d’importantes oscillations numériques peuvent se développer²⁰. Pour limiter le développement de ces erreurs numériques, nous avons utilisé une méthode de limiteurs de flux (Sweby, 1984).

Les limiteurs de flux

Cette méthode est ici illustrée à travers l’exemple du transport de la porosité en 1D (Šrámek, 2007). L’équation d’advection à discrétiser est donc de la forme,

$$\partial_t \phi = -\partial_x F \quad (3.96)$$

où $F = \mathbf{v}\phi$. On définit la porosité au milieu de la maille et les vitesses sur les bords (figure 3.3). À l’instant t , l’expression de la dérivée spatiale du flux sur une maille de dimension Δx est,

$$\partial_x F = \frac{F_R - F_L}{\Delta x} \quad (3.97)$$

si la direction $\hat{\mathbf{x}}$ est orientée vers la droite (R pour *right* et L pour *left*). Nous verrons par la suite que nous avons besoin de distinguer le sens de l’advection. Ainsi, on a pour le côté droit,

$$F_R = v_R^+ \phi_R^+ + v_R^- \phi_R^- \quad (3.98)$$

²⁰. Elles sont d’autant plus visibles que le signal X (ϕ ou T) possède des courtes longueurs d’onde (par exemple des fronts).

et pour le côté gauche,

$$F_L = v_L^+ \phi_L^+ + v_L^- \phi_L^- \quad (3.99)$$

avec,

$$\begin{aligned} v_R^+ &= \frac{1}{2} (v_R^+ + |v_R|) \\ v_R^- &= \frac{1}{2} (v_R^- + |v_R|) \\ v_L^+ &= \frac{1}{2} (v_L^+ + |v_L|) \\ v_L^- &= \frac{1}{2} (v_L^- + |v_L|) \end{aligned} \quad (3.100)$$

La porosité étant définie au milieu des mailles, sa valeur sur les bords est obtenue en moyennant les porosités à gauche et à droite. On a donc,

$$\begin{aligned} \phi_R^+ &= \phi(i) + \frac{\lambda_R^+}{2} (\phi(i+1) - \phi(i)) \\ \phi_R^- &= \phi(i+1) + \frac{\lambda_R^-}{2} (\phi(i) - \phi(i+1)) \\ \phi_L^+ &= \phi(i-1) + \frac{\lambda_L^+}{2} (\phi(i) - \phi(i-1)) \\ \phi_L^- &= \phi(i) + \frac{\lambda_L^-}{2} (\phi(i-1) - \phi(i)) \end{aligned} \quad (3.101)$$

ou les λ 's sont des facteurs permettant de choisir le type de moyennage. En utilisant les équations (3.96 à 3.101), on peut ainsi construire un opérateur différentiel spatial de la forme suivante,

$$\partial_x F(i)_t = a(i, \lambda_L^+, \lambda_L^-) \phi(i-1) + b(i, \lambda_L^+, \lambda_L^-, \lambda_R^+, \lambda_R^-) \phi(i) + c(i, \lambda_R^+, \lambda_R^-) \phi(i+1) \quad (3.102)$$

Cet opérateur est donc paramétrable en fonction de la direction d'advection et du type de moyenne choisie pour définir la porosité au bord de la maille²¹. Ces deux caractéristiques permettent de produire deux schémas d'advection complémentaires.

- Le schéma UPWIND ($\lambda_{R/L}^{+/-} = 0$). Lorsque $\lambda_{R/L}^{+/-} = 0$, on reproduit le schéma *upwind* du 1^{er} ordre de précision en espace. Il produit une diffusion artificielle très importante.

21. L'opérateur d'advection utilisant les limiteurs de flux est présenté en annexe (A.4)

- Le schéma CENTRES ($\lambda_{R/L}^{+/-} = 1$). Lorsque $\lambda_{R/L}^{+/-} = 1$, on reproduit le schéma de différences finies centrées du second ordre de précision. Il s'avère être moins diffusif mais oscillant.

L'idée du limiteur de flux est d'utiliser soit le schéma UPWIND soit le schéma CENTRES. Les oscillations numériques sont générées lorsque la quantité à transporter entre deux mailles est importante et que ce transport induit une variation de cette quantité dans la maille trop grande²². D'autre part, la présence des oscillations (qui doit être absolument limitée) peut être détectée par un changement de signe du flux de chaque côté de la maille.

Soit R le ratio du flux de la maille voisine sur le flux de la maille locale, on souhaite ici se rapprocher du schéma UPWIND lorsque $R \rightarrow 0$ (i.e. variation locale trop grande) et clairement utiliser le schéma UPWIND lorsque $R < 0$ (i.e. changement de signe du flux). Dans les autres cas, on pourra utiliser le schéma CENTRES. Mathématiquement, ce cahier des charges s'exprime sur les λ de la forme,

$$\lambda_{\alpha}^{\beta} = \mathbf{MAX}(0, \mathbf{MIN}(1, R_{\alpha}^{\beta})) \quad (3.103)$$

où α désigne un bord de la maille (*Right*, R ou *Left*, L) et β la sens d'advection (+ ou -) En pratique, nous utilisons le schéma *superbee* (Roe, 1985) légèrement plus sophistiqué (figure 3.4),

$$\lambda_{\alpha}^{\beta} = \mathbf{MAX}(0, \mathbf{MIN}(1, 2R_{\alpha}^{\beta}), \mathbf{MIN}(2, R_{\alpha}^{\beta})) \quad (3.104)$$

3.6 Modèles préliminaires de cristallisation d'océan de magma

3.6.1 Objectifs des simulations

Même si la cristallisation d'un océan de magma est intrinsèquement liée à un refroidissement séculaire, l'objectif de ces premières simulations numériques reste de comprendre la dynamique de cristallisation à l'état quasi-stationnaire (ou stationnaire lorsque cela est possible).

Dans un premier temps, nous présentons une expression analytique de la conservation de l'énergie moyennée afin d'identifier, à une profondeur donnée, les contributions

22. Ces problèmes sont donc généralement limités lorsque la dimension de la maille diminue.

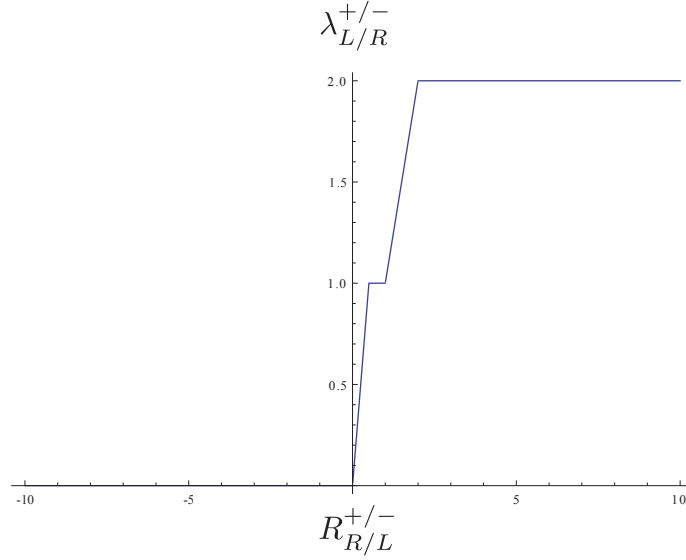


FIGURE 3.4 – Limiteur de flux définissant le schéma *superbee* (équation 3.104).

des différents types de transferts thermiques à l'oeuvre : l'advection, la diffusion et le transfert d'énergie associé au changement de phase.

Nous présentons ensuite une paramétrisation simpliste du refroidissement afin d'aborder la structure de l'océan de magma à différents stades de l'avancement de la cristallisation.

Enfin, nous présenterons les nombres adimensionnés choisis qui permettront d'étudier quatre scénarios de cristallisation. Ces scénarios visent à comprendre l'influence des contrastes de densité et de viscosité entre les phases sur la dynamique syn-cristallisation.

Conservation de l'énergie à l'état stationnaire

Rapellons l'équation de conservation de l'énergie (équation 3.60),

$$\frac{DT}{Dt} = \Delta T - \frac{S_t}{\rho_0} \Gamma \quad (3.105)$$

or la conservation de la masse (équation 3.11) s'écrit,

$$\frac{D\phi}{Dt} = \frac{\Gamma}{\rho_0} + \nabla \cdot \phi(1 - \phi) \Delta \mathbf{v} \quad (3.106)$$

On a donc,

$$\frac{DT}{Dt} = \Delta T - S_t \left[\frac{D\phi}{Dt} - \nabla \cdot \phi(1 - \phi)\Delta \mathbf{v} \right] \quad (3.107)$$

À l'état stationnaire, on obtient,

$$\bar{\mathbf{v}} \cdot \nabla T - \Delta T + S_t [\bar{\mathbf{v}} \cdot \nabla \phi - \nabla \cdot \phi(1 - \phi)\Delta \mathbf{v}] = 0 \quad (3.108)$$

Après intégration de l'équation en x (3.108) ($\bar{\mathbf{v}}_x = 0$, $\Delta \mathbf{v}_x$ et $q_x = 0$ aux bords), on obtient²³,

$$\frac{\partial}{\partial z} \langle \bar{\mathbf{v}}_z T \rangle - \frac{\partial \langle q \rangle}{\partial z} + S_t \left[\frac{\partial \langle \bar{\mathbf{v}}_z \phi \rangle}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \langle \phi(1 - \phi)\Delta \mathbf{v} \rangle \right] = 0 \quad (3.109)$$

où la typographie $\langle \rangle$ désigne la moyenne horizontale des quantités en question et q le flux de chaleur diffusif.

Ainsi, à l'état stationnaire, on a à chaque profondeur z ,

$$\langle \bar{\mathbf{v}}_z T \rangle - \langle q \rangle + S_t \langle \bar{\mathbf{v}}_z \phi \rangle - S_t \langle \phi(1 - \phi)\Delta \mathbf{v}_z \rangle = Q \quad (3.110)$$

où Q désigne le flux de chaleur sur les parois en haut et à la base du domaine. Dans l'équation (3.110), on reconnaît le flux de chaleur advectif $\langle \bar{\mathbf{v}}_z T \rangle$, le flux de chaleur diffusif $\langle q \rangle$ et le flux de chaleur latente. Notons que le flux de chaleur latente se décline en deux contributions : un terme dû à l'advection du milieu moyen ($S_t \langle \bar{\mathbf{v}}_z \phi \rangle$) et un terme dû à la séparation de phase ($-S_t \langle \phi(1 - \phi)\Delta \mathbf{v}_z \rangle$). Chacun de ces flux peut s'échanger avec les autres flux, mais la somme reste constante.

Paramétrisation simple du refroidissement

Le refroidissement de l'océan de magma s'effectue par radiation thermique à la surface (voir chapitre 1, partie 1.4). Nous allons présenter des simulations on nous changeons la différence de température entre la surface et le bas du manteau, ΔT_m . On utilisera trois ΔT_m différents : 750 K, 1500 K et 2000 K.

La forme du liquidus T_L adimensionné sera ainsi affectée par la modification de ΔT_m . On choisit un liquidus T_L linéaire en fonction de la profondeur défini avec la température de fusion en surface T_L^{haut} et celle en bas du manteau T_L^{bas} . On a ainsi,

$$T_L(z) = \frac{T_L^{haut} - T_S + (T_L^{bas} - T_L^{haut})z}{\Delta T_m} \quad (3.111)$$

23. Rapellons que $\nabla \cdot \bar{\mathbf{v}} = 0$, donc $\bar{\mathbf{v}} \cdot \nabla X = \nabla \cdot \bar{\mathbf{v}} X$ avec X une quantité scalaire (T ou ϕ).

où T_S désigne la température de surface. Le code de convection multiphasique a été développé en utilisant l'approximation de Boussinesq. On doit donc retirer le profil de température adiabatique ΔT_{adiab} au liquidus thermodynamique "réel" pour obtenir un liquidus cohérent avec une convection incompressible. Pour les silicates, on admettra que la température de fusion est à la surface de $\sim 1500K$ et à la CMB de $\sim 4500K$. On considère que $\Delta T_{adiab} \sim 1000K$. Pour l'instant, on ne souhaite pas que la partie superficielle du manteau cristallise. Ainsi on choisit,

$$\begin{aligned} T_S &= 2000K \\ T_L^{top} &= 1500K \\ T_L^{bas} &= 4500 - 1000 = 3500K \end{aligned} \tag{3.112}$$

Choix des scénarios de cristallisation

On choisit ici d'évaluer l'influence du contraste de densité entre les solides et les liquides sur la dynamique syn-cristallisation de l'océan de magma. On testera ainsi différentes valeurs de flottabilité,

$$B = \frac{\rho_m - \rho_f}{\Delta \rho_T} \tag{3.113}$$

où ρ_m désigne la densité des solides, ρ_f la densité des liquides et $\Delta \rho_T$ la variation de densité d'origine thermique. On testera ainsi le cas neutre (Expérience 1, $B = 0$), le cas où le solide est plus dense que le liquide (Expérience 2, $B = +0.8$) et le cas où le liquide est plus dense (Expérience 3, $B = -0.8$). Pour chacun de ces trois cas, on testera différentes valeurs de ΔT_m : 750 K, 1500 K et 2000 K. Dans les expériences 1, 2 et 3, les viscosités de la phase solide et de la phase liquide sont identiques ce qui est clairement loin de la réalité.

L'expérience 4 explorera l'influence d'un contraste constant de viscosité (deux ordres de grandeurs, ce qui reste très modeste) entre la phase solide et la phase liquide sur un océan de magma cristallisant soit depuis le haut, soit depuis le bas du manteau.

Dans ces expériences, notons que la relation de Clapeyron (valable pour un changement de phase univariant) n'est pas respectée car le contraste de densité entre solide et liquide est défini indépendamment du liquidus. L'idée ici est d'anticiper les contrastes de densités générés par la cristallisation fractionnée (qui n'est donc pas univariante) dans le système MgO-FeO-SiO₂. D'autre part, tout comme le liquidus, la variation de la densité des phases avec la profondeur devrait être corrigée du gradient adiabatique afin d'être cohérente avec une convection incompressible.

Paramètres de simulation	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4
B (flottabilité)	0	+0.8	-0.8	+0.8 et -0.8
Ra_T (rayleigh thermique)	10^6	10^6	10^6	10^6
ζ (contraste de viscosité)	1	1	1	10^2
S_t (nombre de Stefan)	0.2-0.6	0.2-0.6	0.2-0.6	0.3
δ (longueur de compaction)	0.1	0.1	0.1	0.1
Résolution (nombre de points)	121×121	121×121	121×121	121×121

TABLE 3.1 – Valeurs des paramètres adimensionnés utilisés dans les expériences 1, 2, 3 et 4 (voir partie 3.6.2).

Afin de comparer des régimes dynamiques équivalents, on choisit de fixer le nombre de Rayleigh à 10^6 indépendamment de ΔT_m ²⁴. Le nombre de Stefan S_t reste calculé en fonction ΔT_m . Le tableau (3.1) présente les valeurs des paramètres utilisés pour les expériences 1, 2, 3 et 4.

3.6.2 Résultats

Expérience 1, $B = 0$

Les résultats des simulations dans le cas où le liquide et le solide ont la même densité sont présentés en figure (3.6). Pour ces trois simulations, $\Delta T_m = 750K$ (en haut), $\Delta T_m = 1500K$ (au milieu) et $\Delta T_m = 2000K$ (en bas), le profil de température moyen est proche de celui observé dans le cas classique d'une convection thermique type Rayleigh-Bénard (chauffée par le bas et sans chauffage interne). On observe cependant ici un saut de température le long du liquidus (~ 0.2 pour $\Delta T_m = 2000$ K, ~ 0.3 pour $\Delta T_m = 1500$ K, ~ 0.6 pour $\Delta T_m = 750$ K). Ces sauts de température sont générés par la chaleur latente apportée lors du changement phase. Dans la zone de *mush*, on peut noter que la variation de la température moyenne est exactement opposée et corrélée à la variation de la fraction de solide. La différence des valeurs de saut de température entre les trois simulations s'explique par les trois valeurs de nombre de Stefan associés à des ΔT_m différents²⁵. Dans les cas où $\Delta T_m = 1500$ K (au milieu) et $\Delta T_m = 750$ K (en bas), le profil de température est centré sur la température 0.5 (trait noir vertical) alors que celui-ci semble légèrement décalé

24. Ceci équivaut à modifier arbitrairement le liquidus et le solidus à Ra_T constant. Ainsi, la paramétrisation du refroidissement n'est pas pleinement utilisée pour l'instant.

25. Rappelons que $S_t = \frac{L}{C_p \Delta T_m}$.

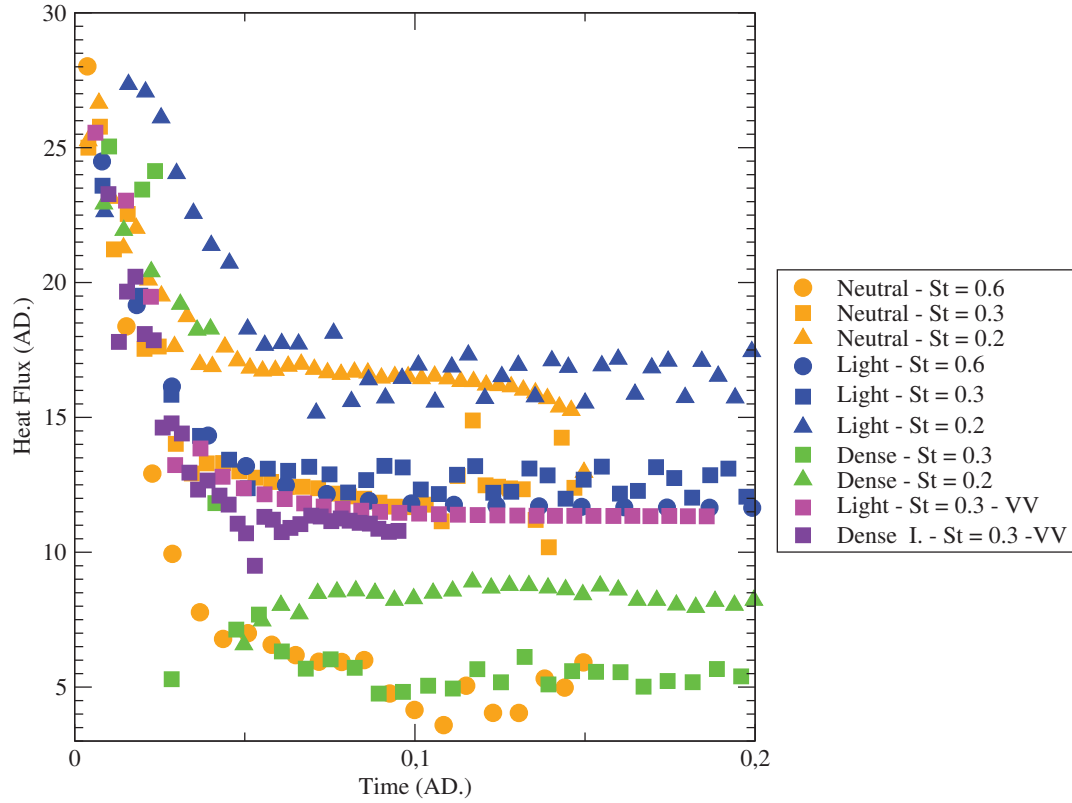


FIGURE 3.5 – Flux de chaleur adimensionné en haut du domaine pour les expériences décrites dans la partie 3.6.2. Ces expériences ont été effectuées à plusieurs nombres de Stefan (St). (Expérience 1) La flottabilité est nulle (*neutral buoyancy*, orange). (Expérience 2) Le liquide est plus léger que le solide (*light melt*, bleu). (Expérience 3) Le liquide est plus dense que le solide (*dense melt*, vert). (Expérience 4). Viscosité variable (VV). La cristallisation s'effectue du bas vers le haut et le liquide est léger (magenta). La cristallisation s'effectue du haut vers la bas et le liquide est dense (violet).

vers des température plus hautes pour $\Delta T_m = 2000$ K (en haut). Cette dissymétrie pourrait être induite par la cristallisation dans la couche limite basale qui n'est pas présente lorsque $\Delta T_m = 1500$ K et $\Delta T_m = 750$ K.

En dehors des zones de cristallisation, le transfert d'énergie s'effectue par advection excepté dans les couches limites dans lesquelles la chaleur est évacuée par diffusion lorsque les vitesses verticales s'annulent. Au niveau du front de cristallisation, le flux de chaleur se décompose en trois contributions : le flux advectif, le flux diffusif et le flux de chaleur latente. Le flux de chaleur diffusif est imposé par le gradient de température du liquidus. En effet, tant que la fraction de liquide se situe entre 0 et 1, la température reste au liquidus. Dans cette expérience où $B = 0$, le flux de chaleur latente est porté uniquement par la contribution associée à l'advection du milieu moyen ($S_t < \bar{\mathbf{v}}_z \phi >$, notée LH. 1 sur la figure 3.6).

Enfin, on observe que lorsque le contraste de densité entre solide et liquide est nul, le nombre de Stefan (i.e. dans notre cas ΔT_m) a une influence importante sur le flux de chaleur total qui vaut ~ 5 pour $\Delta T_m = 750$ K, ~ 12 pour $\Delta T_m = 1500$ et ~ 17 pour $\Delta T_m = 2000$ K, (voir figure 3.5). Le flux de chaleur total à l'état stationnaire diminue lorsque le nombre de Stefan augmente (i.e. ΔT_m diminue).

Expérience 2, le liquide est plus léger que le solide ($B = +0.8$)

Lorsque le liquide est plus léger que le solide, le profil de température est sensiblement identique au cas où $B = 0$ (voir figure 3.7) mais le front de cristallisation s'avère cependant plus abrupt (la fraction de liquide et la variation de température ne sont plus corrélées dans la zone de changement de phase). Dans cette zone de mush, le liquide se dirige vers le haut (vers du liquide dont la température est supérieure au liquidus) et le solide se dirige vers le bas (vers du solide dont la température est inférieure au liquidus) (voir colonne "VZ", figure 3.7). Pour un liquide plus léger que le solide, lorsque la cristallisation s'effectue depuis le bas vers le haut, la séparation de phase dans la zone de mush diminue l'épaisseur au sein de laquelle solide et liquide coexistent.

Contrairement à l'expérience précédente, le flux de chaleur latente dans la zone de *mush* est essentiellement porté par la contribution associée à la séparation de phase ($-S_t < \phi(1 - \phi)\Delta \mathbf{v}_z >$, noté LH. 2 sur la figure 3.7). La somme des différents flux de chaleur (en violet) reste non constante car si l'état semble statistiquement stationnaire, il reste fortement dépendant du temps.

Le flux de chaleur total à l'état statistiquement stationnaire reste moins sensible au nombre de Stefan que dans l'expérience 1 (~ 11 pour $\Delta T_m = 750$ K, ~ 12 pour $\Delta T_m = 1500$ K et ~ 17 pour $\Delta T_m = 2000$ K, voir figure 3.5). Notons que les flux de

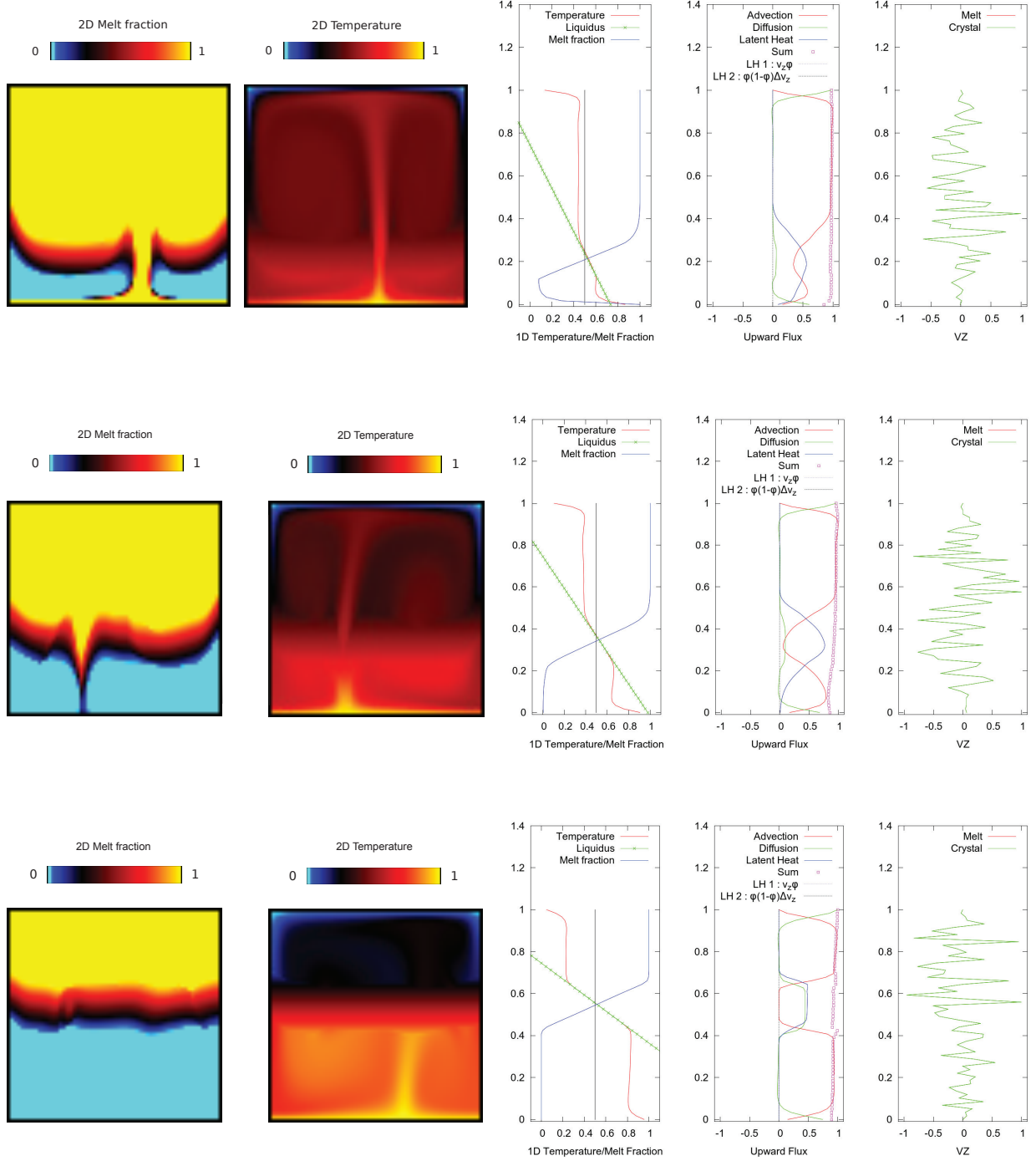


FIGURE 3.6 – Expérience 1 : le contraste de densité entre liquide et solide est nul, $B=0$. En haut $\Delta T_m = 2000$ K ($S_t = 0.2$), au milieu $\Delta T_m = 1500$ K ($S_t = 0.3$) et en bas $\Delta T_m = 750$ K ($S_t = 0.6$). Flux et vitesses (colonne 2 et 3 des profils 1D) sont normalisés par la valeur maximale. Dans ces expériences, les solides et les liquides ont la même vitesse que le milieu moyen. Leur moyenne horizontale est donc nulle ($\nabla \cdot \bar{\mathbf{v}}_z = 0$). La colonne "VZ" décrit ainsi du bruit numérique.

chaleur totaux pour les expériences 1 et 2 sont pratiquement identiques pour $\Delta T_m = 1500$ K et $\Delta T_m = 2000$ K (i.e. $S_t < 0.3$). Ceci semble indiquer que lorsque le contraste de densité oriente les phases dans des zones où elles sont stables (e.g., au dessus du liquidus pour les liquides), celui-ci n'a pas d'influence majeure sur le transfert thermique global.

Expérience 3, le liquide est plus dense que le solide ($B = -0.8$)

Le profil de température dans le cas où le liquide est plus dense que le solide (figure 3.8) s'avère radicalement différent de ceux obtenus pour les expériences 1 et 2. Dans l'expérience 3, la température moyenne reste toujours supérieure au liquidus. Contrairement aux expériences 1 et 2 qui présentent une fraction solide nulle lorsque la température est supérieure au liquidus, la fraction de liquide n'atteint jamais 1 lorsque que liquide est plus dense. En effet, les solides formés à la base du domaine sont transportés vers la surface grâce à leurs faibles densités (voir colonne "VZ", figure 3.8). La flottabilité est ici relativement importante ($B = -0.8$), ce qui permet aux solides de remonter rapidement avant de fondre totalement et d'atteindre des zones froides. Il s'agit là d'un régime de "neige" inversé où la neige (le solide) est créée en profondeur et remonte vers la surface. Contrairement aux expériences précédentes dans lesquelles la structure de l'océan de magma est essentiellement radiale (i.e. 1D), les variations latérales de température sont très marquées dans cette expérience. Ainsi, des solides ayant atteint la partie superficielle du domaine pourraient se trouver localement dans des zones où la température est inférieure au liquidus.

Le contraste de densité orientant les phases dans des zones où elles sont instables, on observe du changement de phase à toutes les profondeurs du domaine. Ainsi, à l'état stationnaire, le flux de chaleur latente, porté principalement par le terme de séparation de phase, s'oppose au flux de chaleur advectif (voir figure 3.8). C'est le phénomène de neige.

La compétition entre flux de chaleur advectif et flux de chaleur latente est visible à travers la valeur du flux de chaleur total qui reste inférieure (~ 5 pour $\Delta T_m = 1500$ K et ~ 9 pour $\Delta T_m = 2000$ K, voir figure 3.5) à celles des expériences 1 et 2. Ainsi, à nombre de Stefan identique, le flux de chaleur total semble contrôlé par la flottabilité lorsque le contraste de densité entre solide et liquide dirige les phases dans des zones où elles sont instables.

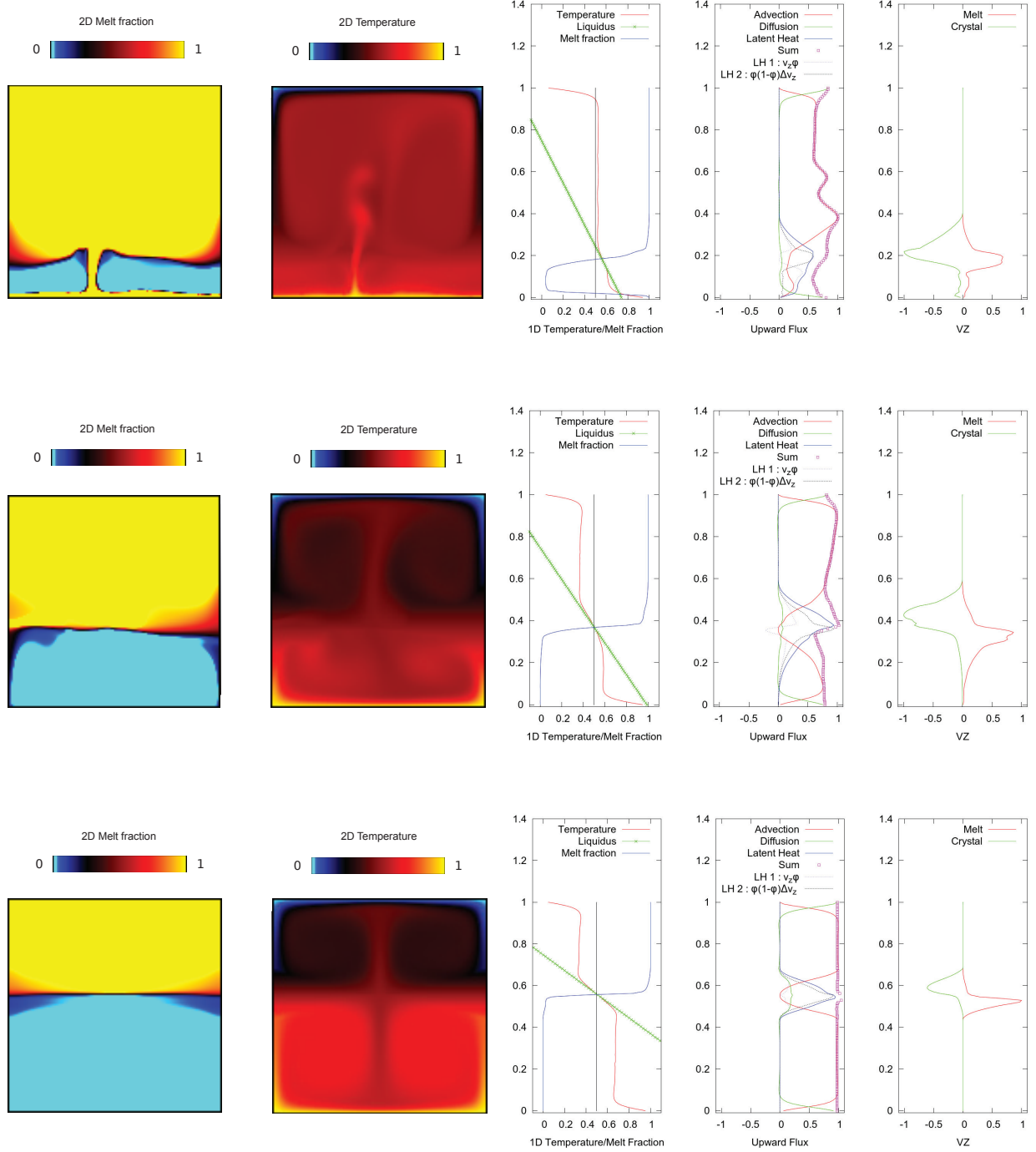


FIGURE 3.7 – Expérience 2 : le liquide est plus léger que le solide, $B = +0.8$. En haut $\Delta T_m = 2000$ K ($S_t = 0.2$), au milieu $\Delta T_m = 1500$ K ($S_t = 0.3$) et en bas $\Delta T_m = 750$ K ($S_t = 0.6$).

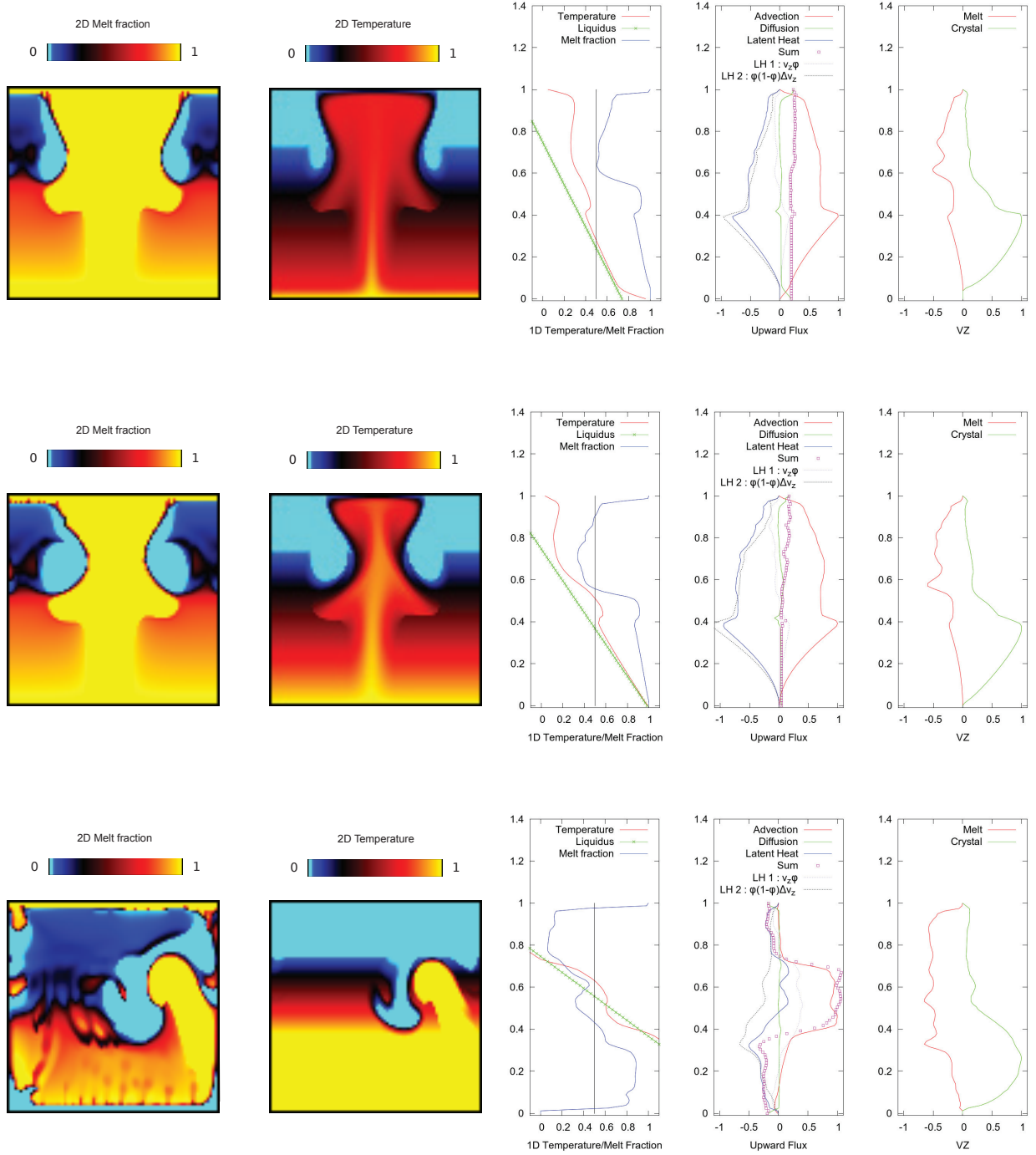


FIGURE 3.8 – Expérience 3 : le liquide est plus lourd que le solide, $B = -0.8$. Notons que dans le cas où $\Delta T_m = 750$ K (en bas), la structure de la convection est très instable. Il neige du bas vers le haut. La "neige" s'accumule et refroidit. Lorsqu'elle est assez froide pour être plus lourde que le magma, un overturn se produit et le processus recommence. Ce phénomène est dû au fait que la flottabilité des solides (i.e. la neige) est assez importante pour que la neige s'accumule sans refondre.

Expérience 4, effet du contraste de viscosité

Dans le cas où la cristallisation s'effectue du bas vers le haut (liquidus super-isentropique), le contraste de viscosité n'affecte pas sensiblement la structure convective.

Lorsque la cristallisation s'effectue de haut en bas, le champ de composition 2D montre que l'interface entre les phases reste abrupt. Cet interface n'étant pas horizontal, cela pourrait fausser l'interprétation des profils moyennés 1D. Par exemple, il semble peu probable que le flux de chaleur advectif est une contribution plus importante que le flux de chaleur latente dans la zone de changement de phase. En effet, si le front de cristallisation était horizontal, on n'observerait pas de pénétration de liquide dans la zone solide (la séparation de phase agissant exactement dans le sens opposé).

Contrairement au cas de la cristallisation procédant depuis le bas vers le haut, le profil de température ne suit pas le liquidus lorsque celui-ci est sous-isentropique (i.e., cristallisation du haut vers le bas, figure 3.9 en bas). Ceci induirait une température moyenne plus basse dans la partie inférieure du domaine que dans la partie supérieure.

Enfin, on peut noter un couplage thermique encore important entre les deux phases. Celui-ci devrait être amené à disparaître lorsque le contraste de viscosité augmente.

3.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé un modèle de convection biphasique basé sur les travaux de Bercovici et al. (2001) et Šrámek (2007). Afin de répondre aux objectifs associés à la modélisation de la cristallisation d'un océan de magma, nous avons étendu ce modèle biphasique en intégrant quatre espèces chimiques. Cette extension permettra de modéliser le processus de fractionnement en fer qui semble primordiale dans l'évolution de la cristallisation d'un océan de magma terrestre.

Compte tenu de ces objectifs, les équations de conservation du moment et de l'énergie ont été relativement simplifiées. Par exemple, le chauffage radioactif a été négligé alors que celui-ci pourrait avoir un rôle important pour la préservation d'un réservoir liquide enrichi en fer (les isotopes chauffants ont une affinité similaire au fer pour la phase liquide).

D'autre part, il est important de remarquer que ce modèle de convection a été développé avec des conditions aux limites en température fixes sur les parois supérieure et inférieure du domaine. L'implémentation de conditions aux limites en flux permettrait de contrôler le refroidissement de l'océan magma supérieur par radiation

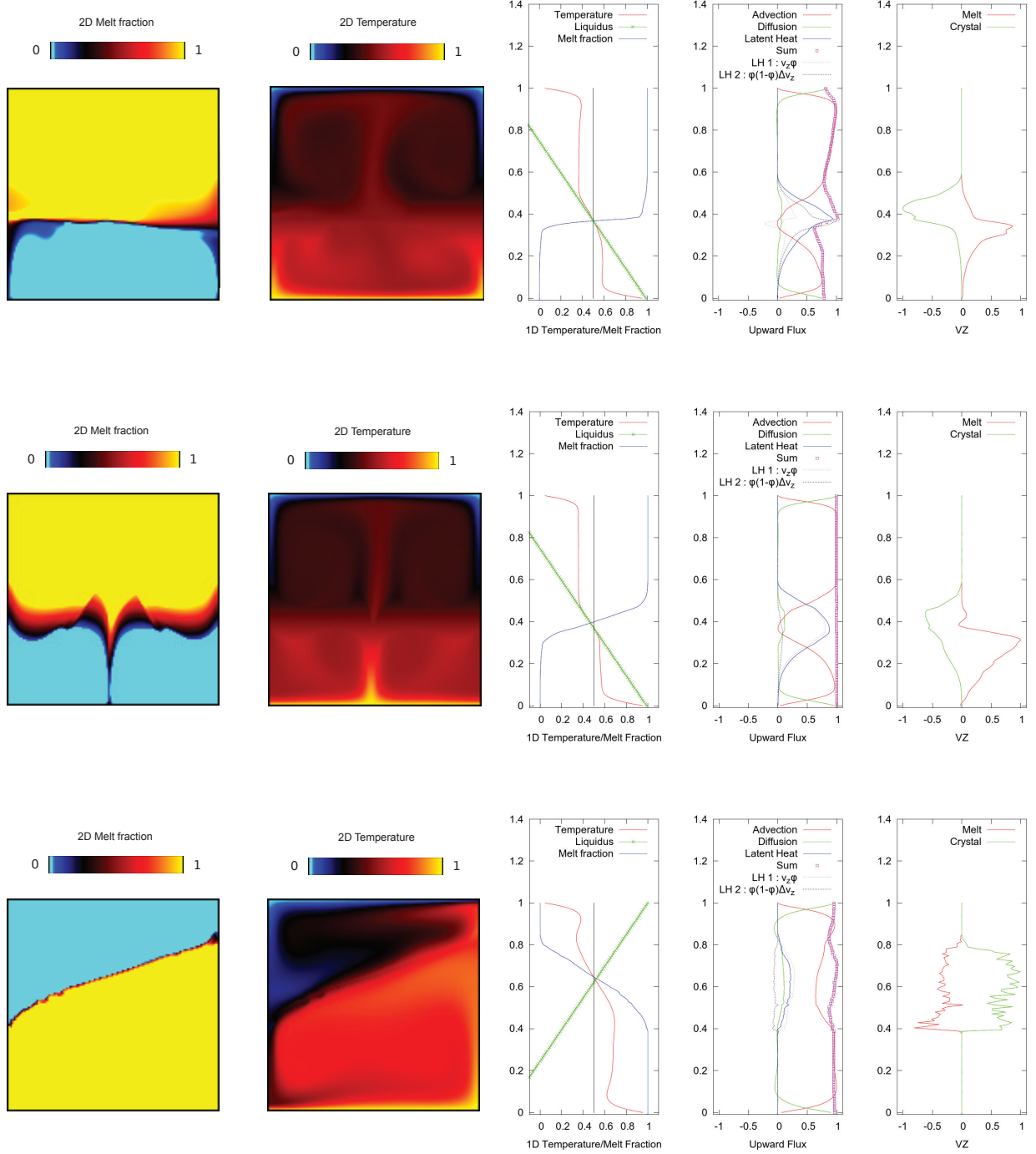


FIGURE 3.9 – Effet du contraste viscosité à $\Delta T_m = 1500$ K (i.e. à nombre de Stefan constant). (En haut) Résultat de l'expérience 2 (figure 3.7). Le liquide est plus léger que le solide et la viscosité est constante. (Au milieu) Le liquide est plus léger que le solide, le solide est 100 fois plus visqueux que le liquide. (En bas) Le liquide est plus dense que le solide mais le liquidus est sous-isentropique. Le solide est 100 fois plus visqueux que le liquide.

thermique à la surface. En effet, d'après les données de liquidus et d'isentrope, la partie superficielle de l'océan de magma devrait cristalliser du bas vers le haut.

Durant cette thèse, la majeure partie du temps consacré à la dynamique a porté sur l'élaboration et l'implémentation du modèle multiphasique. Les premières simulations biphasiques ont néanmoins permis d'observer différents régimes de cristallisation en fonction du contraste de densité entre solide et liquide (stratification stable ou neige). Nous espérons par la suite pouvoir utiliser ce code à sa pleine capacité.

CHAPITRE 4

Conclusion

Ce travail de thèse a porté sur l'étude de la cristallisation d'un océan de magma primitif qui pourrait avoir une influence majeure sur la structure actuelle du manteau terrestre en créant une couche profonde, riche en fer, dense, et très fusible. Au cours du premier chapitre introductif, nous avons pu montrer que l'étude de la cristallisation d'un océan de magma, à l'instar de la géodynamique au sens général, nécessite de mobiliser des disciplines variées dont l'intégration complète demeure une tâche délicate si l'on souhaite se rapprocher de conditions réalistes de la dynamique terrestre. Durant cette thèse, deux axes principaux ont été abordés : la thermochimie de la cristallisation et la dynamique convective multiphasique.

Dans le second chapitre de ce mémoire, nous avons développé une base de données thermochimiques propres au manteau terrestre à très hautes pressions. Basée sur les potentiels chimiques de 8 *end-members* dans le système MgO-FeO-SiO_2 , cette base de données permet de proposer une approche auto-cohérente des liquidus, solidus, contrastes de densités et coefficients de partition du fer entre solides et liquides. Ces données sont d'une importance capitale pour définir le scénario de cristallisation du manteau. Notre modèle permet, pour la première fois, de simuler des séquences de cristallisation dans les conditions du manteau profond.

Il est important de noter que la représentativité d'un système thermodynamique simple (composé ici de trois cations, Mg^{2+} , Fe^{2+} et Si^{4+}) vis à vis d'un système réaliste reste une question difficile bien que ces seuls éléments constituent déjà $\sim 94\%$ de la composition du manteau. Par exemple, la présence d'aluminium ou de calcium pourrait affecter nos prédictions de liquidus et éventuellement les coefficients de partition du fer entre solide et liquide. L'analyse d'un système thermodynamique simple, dans lequel il est possible d'effectuer une évaluation rigoureuse des équilibres de phases (contrairement à des modèles plus complexes où l'autocohérence est hors de portée) doit être considérée comme un cadre général robuste sur lequel des modèles plus complexes pourront s'appuyer.

La contribution majeure de ce travail repose sur l'évaluation de la densité des liquides au cours de la cristallisation. En effet, jusqu'à maintenant, les études indépendantes des équations d'états des liquides silicatés et des coefficients de partition du fer, ne permettaient pas de fournir une réponse quantitative à cette question. Notre travail montre que même si pour des compositions identiques les liquides restent moins denses que les solides, le fractionnement du fer lors du processus de cristallisation fractionnée génère des liquides plus denses que les solides dans le manteau inférieur. Dans le cas d'une cristallisation de l'océan de magma débutant au milieu du manteau (prédite par notre modèle thermochimique), la forte densité des liquides assure la stabilité gravitationnelle d'un océan de magma basal.

Dans le cas d'une cristallisation procédant depuis la CMB vers la surface, le fractionnement du fer induit une augmentation de la flottabilité des solides au cours de la cristallisation de l'océan de magma. Ceci pourrait ainsi engendrer, pendant la cristallisation, la percolation du liquide vers la CMB ou un *overturn* en fin de cristallisation dû à une stratification chimique instable. L'étude de ces scénarios relève de la dynamique de la cristallisation qui constitue l'objet du troisième chapitre.

Dans le troisième chapitre de thèse, nous avons présenté notre modèle de convection biphasique qui a été développé afin de modéliser la dynamique de cristallisation d'un océan de magma. Ce modèle s'inspire largement des modèles biphasiques classiques utilisés en sciences de la Terre. La spécificité majeure de notre modèle repose sur la définition d'un tenseur des contraintes unique caractérisant la déformation du milieu moyen (les modèles biphasiques considèrent habituellement une phase liquide inviscide). Cette approximation permet de calculer les champs de vitesses dans la phase solide et dans la phase liquide à partir des équations de conservation quelle que soit la fraction de liquide. Ce modèle biphasique a ensuite été généralisé à quatre espèces chimiques permettant d'introduire la notion de fractionnement soulignée dans le second chapitre de thèse.

Le modèle biphasique (sans fractionnement chimique) a été implémenté en géométrie cartésienne à deux dimensions. Celui-ci a permis d'effectuer des simulations préliminaires visant à étudier l'influence du contraste de densité entre solide et liquide lors d'une cristallisation univariante procédant de la CMB vers la surface. Ces modèles mettent notamment en évidence le phénomène de neige lorsque le liquide est plus dense que le solide. Bien que de nombreux paramètres restent encore à étudier pour offrir des contraintes dynamiques robustes sur le scénario de cristallisation d'un océan de magma terrestre, ces premiers résultats démontrent que le modèle dynamique développé dans cette thèse apparaît comme le premier outil capable d'appréhender les rétro-actions complexes entre chimie et mécanique des fluides qui demeurent cruciales pour caractériser la dynamique d'un océan de magma.

Nous présentons brièvement dans les parties suivantes quelques perspectives qui s'inscrivent naturellement dans la continuité de ce travail de thèse.

Fractionnement chimique et inversion de densité

Un modèle paramétré du fractionnement chimique a déjà été développé dans cette thèse. Il est important de remarquer que son implémentation permettra d'appréhender l'effet antigel associé à l'augmentation de densité des liquides riches en fer. Dans les modèles préliminaires présentés ce mémoire, la cristallisation monovariante peut

générer des magmas denses¹ mais ceux-ci recristallisent rapidement lorsque qu'ils plongent et franchissent le liquidus (dans le cas où le liquidus induit une cristallisation qui procède du bas vers le haut). D'après le modèle thermodynamique du chapitre 2, on s'attend à ce que les matériaux riches en fer générés par cristallisation fractionnée soient capable de percoler à l'état liquide ou alors de refondre facilement si ceux-ci sont transportés à la base du manteau par *overturn*. En effet, l'enrichissement en fer diminue la température de fusion des matériaux silicatés.

D'autre part, il semble aussi relativement aisé d'introduire des inversions de contrastes de densités. Ceci permettrait d'évaluer la véracité dynamique de modèles invoquant la possibilité de pièges à magma. Les contrastes de densités étant tellement faible lorsque l'on se rapproche de la zone de *neutral buoyancy* qu'il pourrait être facile de remobiliser ces matériaux. La modification du code affecterait uniquement la définition de l'excès de densité $\delta\rho_1$ propre à la phase (voir équation (3.51), chapitre 3, partie 3.2.5). Dans le cas biphasique, la densité des espèces chimiques aurait la forme suivante,

$$\begin{aligned}\rho_m &= \rho_0(1 - \alpha T) + \frac{1}{2}\delta\rho_1(z - z_0) \\ \rho_f &= \rho_0(1 - \alpha T) - \frac{1}{2}\delta\rho_1(z - z_0)\end{aligned}\tag{4.1}$$

où z désigne le profondeur adimensionnée et z_0 la profondeur de l'inversion du contraste de densité.

Dynamique du manteau après cristallisation d'un océan de magma

Des travaux préliminaires ont été initiés afin d'étudier l'influence d'une stratification chimique primordiale sur la dynamique mantellique de la jeune Terre. Nous avons choisi de commencer par explorer la dynamique mantellique faisant suite au scénario de cristallisation décrit à la fin du chapitre 2 (Boukaré et al., 2015). Ce scénario purement thermodynamique peut être considéré comme extrême dans la mesure où la stratification chimique est renforcée par l'immobilité des solides.

Dans le modèle décrit ci-après, on se concentre sur le manteau supérieur qui cristallise depuis le milieu du manteau vers la surface (on travaille donc sur une épaisseur de manteau de 1500km, voir figure 4.1). On nomme $\xi_s(r)$ la concentration en fer dans le solide à la profondeur r et $\xi_l(t)$ la concentration en fer dans le liquide à l'instant

1. Notons que, pour l'instant, on a défini indépendamment la flottabilité et le liquidus. Alors que dans le cas de la fusion monovariante, le contraste de densité entre solide et liquide doit respecter la pente de Clapeyron.

t . On procède de la même manière que dans (Boukaré et al., 2015). Ainsi, on néglige le déplacement de la phase solide (ainsi que la diffusion) si bien que la concentration en fer dans le manteau solide dépend uniquement de la profondeur. Le liquide est parfaitement homogénéisé. Ainsi, la concentration en fer dans l'océan de magma superficiel dépend uniquement du temps. Au niveau du front de cristallisation, on considère l'équilibre thermodynamique suivant,

$$\xi_s(R(t)) = D\xi_l(t) \quad (4.2)$$

où D désigne le coefficient de partage de Nerst du fer entre solide et liquide (un modèle équivalent défini avec le coefficient de partition thermodynamique K est présenté en annexe A.6) et $R(t)$ le rayon du front de cristallisation dépendant du temps. En coordonnées sphériques, la conservation de la quantité de fer impose,

$$\int_{R_{min}}^{R(t)} \xi_s(r) r^2 dr + \xi_l(t) \int_{R(t)}^{R_{max}} r^2 dr = \text{constant}, \quad (4.3)$$

où R_{min} désigne le rayon à partir duquel le manteau cristallise et R_{max} le rayon terrestre. En utilisant (4.2) et en différenciant l'équation (4.3) en fonction du temps, on a,

$$\frac{1}{\xi_l} \frac{d\xi_l}{dR} = 3(1 - D) \frac{R^2}{R_{max}^3 - R^3}. \quad (4.4)$$

En considérant le coefficient D constant (ce qui peut poser problème dans le cas du coefficient de partage de Nerst), on peut intégrer l'équation (4.4) afin d'obtenir le profil de composition du manteau solide²,

$$\xi_s = \xi_{s0} \left(\frac{R_{max}^3 - R_{min}^3}{R_{max}^3 - R^3} \right)^{1-D}, \quad (4.5)$$

Ces profils de composition ont été implémentés dans le code de convection STAGG. La figure (4.1) présente deux simulations préliminaires illustrant les différents aspects qui mériteront d'être étudiés en détails par la suite. La première ligne décrit l'évolution de la composition du manteau lorsque que le fractionnement chimique est faible ($D = 0.75$). Après l'*overtun* rapide, le manteau solide est peu à peu rehomogénéisé et passe par un régime intermédiaire de convection à deux couches. Dans le cas où l'enrichissement en fer est plus sévère ($D = 0.4$), la convection thermique ne parvient pas à vaincre la stratification chimique faisant suite à l'*overtun*. Dans ces deux premières simulations, la viscosité est constante.

2. Dans ce modèle, le profil de composition en fer du manteau solide enregistre exactement l'évolution de la concentration en fer de l'océan de magma en fonction du temps (au coefficient D près). Le temps et la profondeur du front de cristallisation sont des variables équivalentes.

La viscosité semble être le paramètre qui nécessitera le plus d'attention dans ce type de modèle. En effet, celle-ci peut éventuellement dépendre de la température, de la pression, de la composition en fer et présenter un seuil de plasticité. La paramétrisation de l'ensemble de ces paramètres semble délicate. La troisième simulation explore le cas d'une convection thermochimique à viscosité variable. L'ajout d'un seuil de plasticité dans le manteau supérieur semble figer la croûte primitive et pourrait ainsi être capable de ralentir l'overtun. Ces travaux pourront se baser sur les nombreuses études préexistantes (e.g., Hansen and Yuen (2000)) visant à étudier la stabilité d'hétérogénéités dans le cas d'une convection à viscosité variable (voir chapitre 1).

very fast overturn



Mantle mixing?

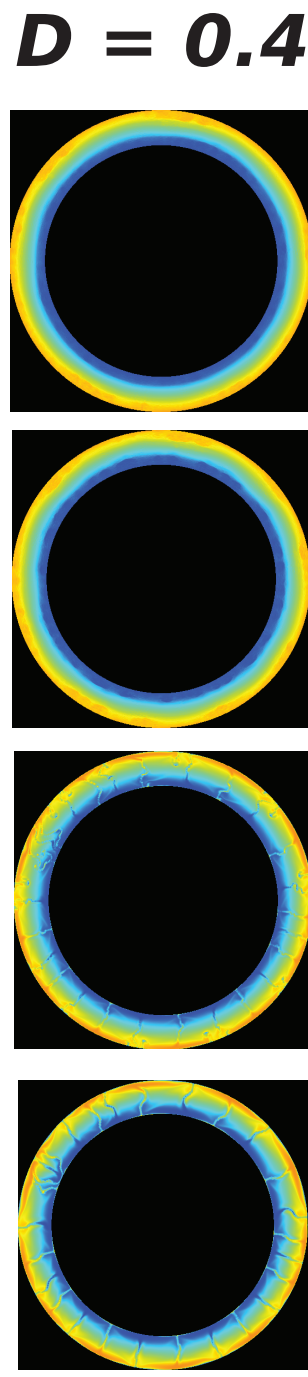
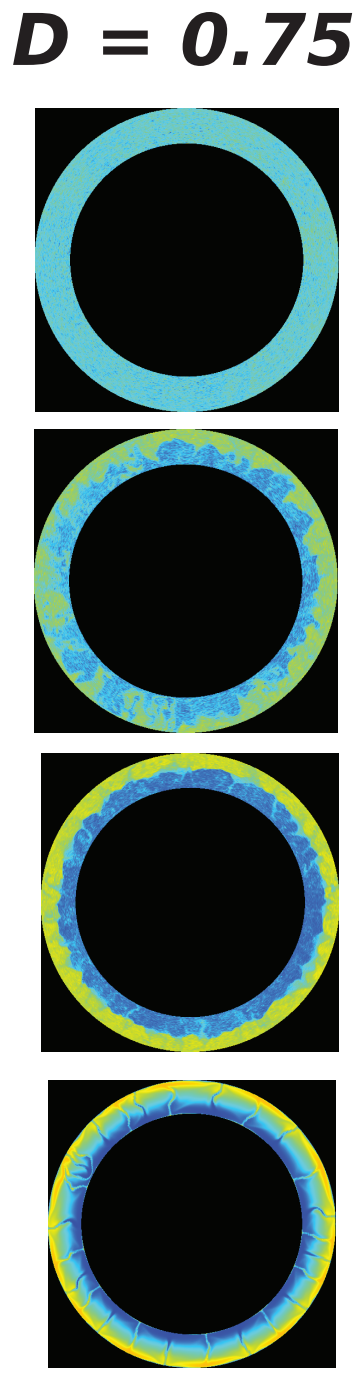


FIGURE 4.1 – Influence d'une stratification chimique primordiale sur l'évolution du jeune manteau solide en fonction du fractionnement en fer ($D = 0.75$, $D = 0.4$) et du profil de viscosité. Ces modélisations portent uniquement sur le manteau supérieur. Les figures décrivent le champ de composition. Le rouge correspond à la composition légère et le bleu à la composition dense en passant par le jaune/vert de densité intermédiaire.

ANNEXE A

Annexes

A.1 Stencil de l'équation de Stokes à viscosité variable

Rappelons la forme de l'équation de Stokes (3.58) pour le milieu moyen,

$$\begin{aligned}
& \bar{\mu} (\partial_{xxxx}\Psi + 2\partial_{xx}\partial_{zz}\Psi + \partial_{zzzz}\Psi) \\
& + \partial_{zxx}\Psi\partial_z\bar{\mu} + \partial_{xzz}\Psi\partial_x\bar{\mu} \\
& + 4\partial_{zx}\Psi\partial_{zx}\bar{\mu} \\
& + (\partial_{xx}\Psi - \partial_{zz}\Psi)(\partial_{xx}\bar{\mu} - \partial_{zz}\bar{\mu}) \\
& + \partial_x\bar{\mu}\partial_{xxx}\Psi + \partial_z\bar{\mu}\partial_{zzz}\Psi = R_T\partial_x T + R_P\partial_x\phi
\end{aligned} \tag{A.1}$$

L'expression discrétisée en différences finies centrées au premier ordre de précision fait intervenir un stencil à 13 points,

$$\begin{aligned}
& +\frac{1}{dz^4} + \frac{-\partial_z\bar{\mu}}{\bar{\mu}dz^3} \Psi(i, j-2) \\
& +\frac{2}{dx^2dz^2} + \frac{-\partial_z\bar{\mu}}{\bar{\mu}dx^2dz} + \frac{-\partial_x\bar{\mu}}{\bar{\mu}dxdz^2} + \frac{\partial_{xz}\bar{\mu}}{\bar{\mu}dxdz} \Psi(i-1, j-1) \\
& +\frac{-4}{dz^4} + \frac{-4}{dx^2dz^2} + \frac{2\partial_z\bar{\mu}}{\bar{\mu}dz^3} + \frac{2\partial_z\bar{\mu}}{\bar{\mu}dx^2dz} + \frac{(\partial_z^2 - \partial_x^2)\bar{\mu}}{\bar{\mu}dz^2} \Psi(i, j-1) \\
& +\frac{2}{dx^2dz^2} + \frac{\partial_x\bar{\mu}}{\bar{\mu}dxdz^2} + \frac{-\partial_z\bar{\mu}}{\bar{\mu}dx^2dz} + \frac{-\partial_{xz}\bar{\mu}}{\bar{\mu}dxdz} \Psi(i+1, j-1) \\
& +\frac{1}{dx^4} + \frac{-\partial_x\bar{\mu}}{\bar{\mu}dx^3} \Psi(i-2, j) \\
& +\frac{-4}{dx^4} + \frac{-4}{dx^2dz^2} + \frac{2\partial_x\bar{\mu}}{\bar{\mu}dx^3} + \frac{2\partial_x\bar{\mu}}{\bar{\mu}dxdz^2} + \frac{(\partial_x^2 - \partial_z^2)\bar{\mu}}{\bar{\mu}dx^2} \Psi(i-1, j) \\
& +\frac{6}{dx^4} + \frac{6}{dz^4} + \frac{8}{dx^2dz^2} + \frac{-2(\partial_x^2 - \partial_z^2)\bar{\mu}}{\bar{\mu}dx^2} + \frac{-2(\partial_z^2 - \partial_x^2)\bar{\mu}}{\bar{\mu}dz^2} \Psi(i, j) \\
& +\frac{-4}{dx^4} + \frac{-4}{dx^2dz^2} + \frac{-2\partial_x\bar{\mu}}{\bar{\mu}dx^3} + \frac{-2\partial_x\bar{\mu}}{\bar{\mu}dxdz^2} + \frac{(\partial_x^2 - \partial_z^2)\bar{\mu}}{\bar{\mu}dx^2} \Psi(i+1, j) \\
& +\frac{1}{dx^4} + \frac{\partial_x\bar{\mu}}{\bar{\mu}dx^3} \Psi(i+2, j) \\
& +\frac{2}{dx^2dz^2} + \frac{-\partial_x\bar{\mu}}{\bar{\mu}dxdz^2} + \frac{\partial_z\bar{\mu}}{\bar{\mu}dx^2dz} + \frac{-\partial_{xz}\bar{\mu}}{\bar{\mu}dxdz} \Psi(i-1, j+1) \\
& +\frac{-4}{dz^4} + \frac{-4}{dx^2dz^2} + \frac{-2\partial_z\bar{\mu}}{\bar{\mu}dz^3} + \frac{-2\partial_z\bar{\mu}}{\bar{\mu}dx^2dz} + \frac{\partial_z^2 - \partial_x^2}{\bar{\mu}dz^2} \Psi(i, j+1) \\
& +\frac{2}{dx^2dz^2} + \frac{\partial_x\bar{\mu}}{\bar{\mu}dxdz^2} + \frac{\partial_z\bar{\mu}}{\bar{\mu}dx^2dz} + \frac{\partial_{xz}\bar{\mu}}{\bar{\mu}dxdz} \Psi(i+1, j+1) \\
& +\frac{1}{dz^4} + \frac{\partial_z\bar{\mu}}{\bar{\mu}dz^3} \Psi(i, j+2) = f(i, j)
\end{aligned}$$

Attention, la température T et la porosité ϕ ne sont pas définies au même endroit

que la fonction de courant Ψ . On a,

$$f(i, j) = R_T \left(\frac{T(i, j) - T(i-1, j) + T(i, j-1) - T(i-1, j-1)}{2\Delta x} \right) + R_P \left(\frac{\phi(i, j) - \phi(i-1, j) + \phi(i, j-1) - \phi(i-1, j-1)}{2\Delta x} \right) \quad (\text{A.2})$$

A.2 Stencil pour le schéma alternatif de la résolution de l'équation de Darcy généralisée

Rappelons l'expression de l'équation adimensionnée de Darcy généralisée (équation 3.59),

$$\left(1 - \delta^2 \phi^2 \nabla \frac{1-\phi}{\phi} \nabla \cdot \right) \phi \Delta \mathbf{v}^* = \delta^2 \phi^2 (\nabla \cdot \underline{\tau}_m^* + (1-\phi) R_P \hat{\mathbf{z}}) \quad (\text{A.3})$$

On choisit $\mathbf{V} = \phi \Delta v^*$.

A.2.1 Dans la direction $\hat{\mathbf{x}}$

On a dans la direction $\hat{\mathbf{x}}$,

$$\left(1 - \delta^2 \phi^2 \partial_x \frac{1-\phi}{\phi} \partial_x \right) V_x^* = \left(\nabla \cdot \underline{\tau}_m^* \cdot \hat{\mathbf{x}} + \partial_x \frac{1-\phi}{\phi} \partial_z V_z^* \right) \quad (\text{A.4})$$

La résolution de cette équation sur un maillage régulier 2D équivaut à inverser pour chaque colonne j un système de la forme,

$$M_x^j \begin{pmatrix} \dots \\ V_x(i, j) \\ \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dots \\ f_x(i, j) \\ \dots \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

où,

$$M_x^j = \begin{pmatrix} \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & a_x(i, j) & b_x(i, j) & c_x(i, j) & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (\text{A.6})$$

et,

$$\begin{aligned}
a_x(i, j) &= -\frac{\delta^2}{\Delta x^2} \left(\phi_{loc} + \frac{\phi(i, j) - \phi(i-1, j)}{2} \right) \\
b_x(i, j) &= 1 + 2\frac{\delta^2}{\Delta x^2} \phi_{loc} \\
c_x(i, j) &= -\frac{\delta^2}{\Delta x^2} \left(\phi_{loc} - \frac{\phi(i, j) - \phi(i-1, j)}{2} \right)
\end{aligned} \tag{A.7}$$

La stabilité de l'inversion peut aussi dépendre du choix de ϕ_{loc} qui représente la valeur de la porosité à l'endroit où la vitesse $\phi \Delta v_x$ est définie. Il s'avère que les moyennes géométrique et harmonique sont plus stables que la moyenne arithmétique¹.

L'expression du membre de droite, $f_x(i, j)$, est de la forme,

$$f_x(i, j) = S_x(i, j) + D_x(i, j) \tag{A.8}$$

avec,

$$S_x(i, j) = -\bar{\mu} \partial_z \nabla^2 \Psi - 2\partial_{xz} \Psi \partial_x \bar{\mu} + (\partial_{xx} \Psi - \partial_{zz} \Psi) \partial_z \bar{\mu} \tag{A.9}$$

et,

$$D_x(i, j) = \frac{\delta^2}{\Delta z} \left[(\phi^{x-} - \phi_{loc}^2) (V_x(i, j+1) - V_x(i, j)) - (\phi^{x-} - \phi_{loc}^2) (V_x(i-1, j+1) - V_x(i-1, j)) \right] \tag{A.10}$$

A.2.2 Dans la direction $\hat{\mathbf{z}}$

Dans la direction $\hat{\mathbf{z}}$, on a,

$$\left(1 - \delta^2 \phi^2 \partial_z \frac{1-\phi}{\phi} \partial_z \right) V_z^* = \left(\nabla \cdot \underline{\tau}_m^* \cdot \hat{\mathbf{z}} + (1-\phi) R_P \hat{\mathbf{z}} + \partial_z \frac{1-\phi}{\phi} \partial_x V_z^* \right) \tag{A.11}$$

La résolution de cette équation pour chaque ligne i est identique par permutation des indices i et j du système décrit au dessus. Il suffit de rajouter le terme d'Archimède, $(1-\phi) R_P \hat{\mathbf{z}}$, dans le membre de droite de l'équation.

1. On comprend que c'est mieux que la porosité s'annule lorsque l'une des deux cases a une porosité nulle.

A.3 Stencil pour le schéma exacte de la résolution de l'équation de Darcy généralisée

L'équation à résoudre est,

$$D - \nabla \cdot \left[\delta^2 \phi^2 \nabla \left(\frac{1 - \phi}{\phi} \right) D \right] = \nabla \cdot \phi^2 \delta^2 F \quad (\text{A.12})$$

ou encore,

$$\left(1 - \partial_x \delta^2 \phi^2 \partial_x \frac{1 - \phi}{\phi} + \partial_z \delta^2 \phi^2 \partial_z \frac{1 - \phi}{\phi} \right) D = RHS \quad (\text{A.13})$$

Celle-ci fait apparaître au second ordre de précision un stencil à 5 points,

$$\begin{aligned} & +\phi_N^2 \left(\frac{1 - \phi(i, j-1)}{\phi(i, j-1)} \right) D(i, j-1) \\ & +\phi_W^2 \left(\frac{1 - \phi(i-1, j)}{\phi(i-1, j)} \right) D(i-1, j) \\ -\phi_N^2 \left(\frac{1 - \phi(i, j)}{\phi(i, j)} \right) & -\phi_S^2 \left(\frac{1 - \phi(i, j)}{\phi(i, j)} \right) -\phi_E^2 \left(\frac{1 - \phi(i, j)}{\phi(i, j)} \right) -\phi_W^2 \left(\frac{1 - \phi(i, j)}{\phi(i, j)} \right) D(i, j) \\ & +\phi_E^2 \left(\frac{1 - \phi(i+1, j)}{\phi(i+1, j)} \right) D(i+1, j) \\ & +\phi_S^2 \left(\frac{1 - \phi(i, j+1)}{\phi(i, j+1)} \right) D(i, j+1) \end{aligned}$$

où les ϕ_E , ϕ_W , ϕ_N , ϕ_S désignent les valeurs de la porosité sur les quatre faces de la maille (Nord, Sud, Est et Ouest). L'expression des ϕ_E , ϕ_W , ϕ_N , ϕ_S dépend aussi du type de moyennage que l'on choisit.

Les conditions au limites sur D sont déterminées en intégrant l'équation (A.12) sur les limites du domaine 2D perpendiculaire à la normale \mathbf{n} ,

$$\mathbf{n} \cdot \nabla \left(\frac{1 - \phi}{\phi} D \right) = \mathbf{n} \cdot \mathbf{F} \quad (\text{A.14})$$

A.4 Expression du transport des phases et de la température par la méthode des directions alternées

Dans la suite, on note localisation d'une quantité X en indice. Soit,

$$X(i, j) = X_{i,j} \quad (\text{A.15})$$

A.4.1 Transport des phases

$$\Omega = -\nabla \cdot \quad (\text{A.16})$$

D'après (A.44), dans la direction $\hat{\mathbf{x}}$, on a :

$$\left(1 - \frac{\Delta t}{2}\Omega_x\right)\phi_{i,j}^{t+\frac{\Delta t}{2}} = \left(1 + \frac{\Delta t}{2}\Omega_z\right)\phi_{i,j}^t \quad (\text{A.17})$$

avec,

$$\begin{aligned} \Omega_x &= -\frac{\partial}{\partial x} \\ \Omega_z &= -\frac{\partial}{\partial z} \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

D'après (3.102), si l'on souhaite utiliser les limiteurs de flux, on a :

$$\Omega_x = \frac{1}{\Delta x}(a_i\phi_{i-1,j} + b_i\phi_{i,j} + c_i\phi_{i+1,j}) \quad (\text{A.19})$$

$$\Omega_z = \frac{1}{\Delta z}(a_j\phi_{i,j-1} + b_j\phi_{i,j} + c_j\phi_{i,j+1}) \quad (\text{A.20})$$

A.4.2 Transport de la température

Expression sans limiteurs de flux

On décrit ici l'expression discrétisée des opérateurs différentiel dans le cas du transport de la température sans limiteurs de flux.

$$\Omega = -\bar{\mathbf{v}}\nabla + \Delta \quad (\text{A.21})$$

Dans ce cas on peut voir que notre opérateur dépend du temps (les vitesses $\bar{\mathbf{v}}$). Cependant on va estimer que $\bar{\mathbf{v}}^t \approx \bar{\mathbf{v}}^{t+\frac{\Delta t}{2}} \approx \bar{\mathbf{v}}^{t+\Delta t}$.

Déterminons maintenant l'expression de notre opérateur Ω dans le cas de notre maillage décalé. On va intégrer la conservation de l'énergie dans une maille de notre maillage :

$$\int_{V_{maille}} \partial_t T dV = \int_{V_{maille}} (-\bar{\mathbf{v}}\nabla T + \Delta T) dV \quad (\text{A.22})$$

La variation de température dans notre maille étant uniforme on a :

$$\begin{aligned} V_{maille} \partial_t T &= \int_{V_{maille}} (-\bar{\mathbf{v}} \nabla T + \Delta T) dV \\ &= \int_{\partial V_{maille}} (-\bar{\mathbf{v}} T + \nabla T) \cdot \vec{n} dS \quad (\text{car } \nabla \cdot \bar{\mathbf{v}} T = \bar{\mathbf{v}} \nabla T \text{ avec } \nabla \cdot \bar{\mathbf{v}} = 0) \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

Notre maillage étant en 2D, le volume de contrôle (V_{maille}) est "en réalité" une surface de même que la surface extérieure (∂V_{maille}) est un contour extérieur. La discretisation de notre maillage définit le volume (2D) de notre maille :

$$V_{maille} = \Delta x \Delta z \quad (\text{A.24})$$

En utilisant le maillage décrit dans la figure (chapitre 3, 3.2), on a,

$$\int_{\partial V_{maille}, NORD} -\bar{\mathbf{v}} T \cdot d\vec{n}_z dS = \bar{\mathbf{v}}_{i,j}^z \left(\frac{T_{i,j-1} + T_{i,j}}{2} \right) \Delta x \quad (\text{A.25})$$

$$\int_{\partial V_{maille}, SUD} -\bar{\mathbf{v}} T \cdot d\vec{n}_z dS = -\bar{\mathbf{v}}_{i,j+1}^z \left(\frac{T_{i,j} + T_{i,j+1}}{2} \right) \Delta x \quad (\text{A.26})$$

$$\int_{\partial V_{maille}, OUEST} -\bar{\mathbf{v}} T \cdot d\vec{n}_x dS = \bar{\mathbf{v}}_{i,j}^x \left(\frac{T_{i-1,j} + T_{i,j}}{2} \right) \Delta z \quad (\text{A.27})$$

$$\int_{\partial V_{maille}, EST} -\bar{\mathbf{v}} T \cdot d\vec{n}_x dS = -\bar{\mathbf{v}}_{i+1,j}^x \left(\frac{T_{i+1,j} + T_{i,j}}{2} \right) \Delta z \quad (\text{A.28})$$

$$\int_{\partial V_{maille}, NORD} \nabla T d\vec{n}_z dS = -\frac{T_{i,j} - T_{i,j-1}}{\Delta z} \Delta x \quad (\text{A.29})$$

$$\int_{\partial V_{maille}, SUD} \nabla T d\vec{n}_z dS = \frac{T_{i,j+1} - T_{i,j}}{\Delta z} \Delta x \quad (\text{A.30})$$

$$\int_{\partial V_{maille}, OUEST} \nabla T d\vec{n}_x dS = -\frac{T_{i,j} - T_{i-1,j}}{\Delta x} \Delta z \quad (\text{A.31})$$

$$\int_{\partial V_{maille}, EST} \nabla T d\vec{n}_x dS = \frac{T_{i+1,j} - T_{i,j}}{\Delta x} \Delta z \quad (\text{A.32})$$

L'équation suivante régit donc la conservation de l'énergie dans notre maillage :

$$\begin{aligned}
\Delta x \Delta z \partial_t T_{i,j} = & \bar{\mathbf{v}}_{i,j}^z \left(\frac{T_{i,j-1} + T_{i,j}}{2} \right) \Delta x - \bar{\mathbf{v}}_{i,j+1}^z \left(\frac{T_{i,j} + T_{i,j+1}}{2} \right) \Delta x \\
& + \bar{\mathbf{v}}_{i,j}^x \left(\frac{T_{i-1,j} + T_{i,j}}{2} \right) \Delta z - \bar{\mathbf{v}}_{i+1,j}^x \left(\frac{T_{i,j} + T_{i+1,j}}{2} \right) \Delta z \\
& - \frac{T_{i,j} - T_{i,j-1}}{\Delta z} \Delta x + \frac{T_{i,j+1} - T_{i,j}}{\Delta z} \Delta x \\
& - \frac{T_{i,j} - T_{i-1,j}}{\Delta x} \Delta z + \frac{T_{i+1,j} - T_{i,j}}{\Delta x} \Delta z
\end{aligned} \tag{A.33}$$

En regroupant les termes, on a :

$$\begin{aligned}
\partial_t T_{i,j} = & \left(\frac{\bar{\mathbf{v}}_{i,j}^z}{2\Delta z} + \frac{1}{\Delta z^2} \right) T_{i,j-1} \\
& \left(-\frac{\bar{\mathbf{v}}_{i,j+1}^z}{2\Delta z} + \frac{1}{\Delta z^2} \right) T_{i,j+1} \\
& \left(\frac{\bar{\mathbf{v}}_{i,j}^x}{2\Delta x} + \frac{1}{\Delta x^2} \right) T_{i-1,j} \\
& \left(-\frac{\bar{\mathbf{v}}_{i+1,j}^x}{2\Delta x} + \frac{1}{\Delta x^2} \right) T_{i+1,j} \\
& \left(\frac{v_{i,j}^z - \bar{\mathbf{v}}_{i,j+1}^z}{2\Delta z} + \frac{v_{i,j}^x - \bar{\mathbf{v}}_{i+1,j}^x}{2\Delta x} - \frac{2}{\Delta z^2} - \frac{2}{\Delta x^2} \right) T_{i,j}
\end{aligned} \tag{A.34}$$

Dans notre cas on a donc :

$$\begin{aligned}
\Omega_x T_{i,j} = & \left(\frac{\bar{\mathbf{v}}_{i,j}^x}{2\Delta x} + \frac{1}{\Delta x^2} \right) T_{i-1,j} \\
& + \left(\frac{v_{i,j}^x - \bar{\mathbf{v}}_{i+1,j}^x}{2\Delta x} - \frac{2}{\Delta x^2} \right) T_{i,j} \\
& + \left(-\frac{\bar{\mathbf{v}}_{i+1,j}^x}{2\Delta x} + \frac{1}{\Delta x^2} \right) T_{i+1,j}
\end{aligned} \tag{A.35}$$

$$\begin{aligned}
\Omega_z T_{i,j} = & \left(\frac{\bar{\mathbf{v}}_{i,j}^z}{2\Delta z} + \frac{1}{\Delta z^2} \right) T_{i,j-1} \\
& + \left(\frac{v_{i,j}^z - \bar{\mathbf{v}}_{i,j+1}^z}{2\Delta z} - \frac{2}{\Delta z^2} \right) T_{i,j} \\
& + \left(-\frac{\bar{\mathbf{v}}_{i,j+1}^z}{2\Delta z} + \frac{1}{\Delta z^2} \right) T_{i,j+1}
\end{aligned} \tag{A.36}$$

Et on fait la même chose dans l'autre sens pour résoudre toutes les lignes i .

A.5 Le schéma de Peaceman and Rachford (1955)

On cherche à calculer la dérivée temporelle $\partial_t X$. Écrivons le développement en série de Taylor de X au second ordre de précision,

$$X^{n+1} = X^n + \Delta t \partial_t X + \frac{\Delta t^2}{2} \partial_t^2 X^n + o(\Delta t^3) \quad (\text{A.37})$$

En remplaçant la dérivée temporelle par la dérivée spatiale (équation 3.93) dans (A.37), on obtient :

$$X^{n+1} = X^n + \Delta t \Omega X^n + \frac{\Delta t^2}{2} \partial_t \Omega X^n + o(\Delta t^3) \quad (\text{A.38})$$

Dans cette équation, on peut approcher le terme $\partial_t \Omega X$ par,

$$\partial_t \Omega X = \frac{\Omega^{n+1} X^{n+1} - \Omega^n X^n}{\Delta t} \quad (\text{A.39})$$

En réorganisant les termes, on obtient le schéma de Crank and Nicolson (1947) :

$$\left(1 - \frac{\Delta t}{2} \Omega^{n+1}\right) X^{n+1} = \left(1 + \frac{\Delta t}{2} \Omega^n\right) X^n + o(\Delta t^3) \quad (\text{A.40})$$

L'équation (A.40) permet de montrer que ce schéma est implicite. En effet, il nécessite de connaître l'opérateur Ω aux instants n et $n + 1$. La résolution de ce schéma est équivalente à la résolution d'un système matriciel dont le stencil est défini par l'opérateur Ω^{n+1} . Lorsque l'opérateur Ω^{n+1} est multidimensionnel, ces matrices deviennent rapidement coûteuse à inverser².

Afin de faciliter cette inversion, il est possible de séparer les directions de l'espace de l'opérateur Ω . Dans le cas d'un opérateur bidimensionnel, on a,

$$\Omega = \Omega_x + \Omega_z \quad (\text{A.41})$$

On a maintenant pour l'équation (A.40),

$$\left(1 - \frac{\Delta t}{2} \Omega_x^{n+1} - \frac{\Delta t}{2} \Omega_z^{n+1}\right) X^{n+1} = \left(1 + \frac{\Delta t}{2} \Omega_x^n + \frac{\Delta t}{2} \Omega_z^n\right) X^n + o(\Delta t^3) \quad (\text{A.42})$$

2. Soit p le nombre de points impliqués dans le calcul d'une dérivée discrétisée (e.g., $p=2$ pour $\left(\frac{\partial \Psi}{\partial x}\right)_{i+\frac{1}{2},j} = \frac{\Psi_{i+1,j} - \Psi_{i,j}}{\Delta x}$), plus p est grand plus l'expression matricielle de l'opérateur Ω contiendra de diagonales non nulles. L'inversion de cette opérateur est ainsi plus difficilement optimisable.

L'idée est de pouvoir successivement résoudre les équations dans une direction puis dans l'autre. On doit donc factoriser les opérateurs différentiels à gauche et à droite³. On obtient après calcul,

$$\left(1 - \frac{\Delta t}{2} \Omega_x^{n+1}\right) \left(1 - \frac{\Delta t}{2} \Omega_z^{n+1}\right) X^{n+1} = \left(1 + \frac{\Delta t}{2} \Omega_x^n\right) \left(1 + \frac{\Delta t}{2} \Omega_z^n\right) X^n + o(\Delta t^3) \quad (\text{A.43})$$

L'équation (A.43) décrit le schéma implicite aux directions alternées (*Alternate Direction Implicit, ADI*) (Yanenko, 1968). Afin de le résoudre, Peaceman and Rachford (1955) ont proposé de résoudre successivement les lignes du système suivant⁴,

$$\begin{cases} \left(1 - \frac{\Delta t}{2} \Omega_x^n\right) X^{n+\frac{1}{2}} = \left(1 + \frac{\Delta t}{2} \Omega_z^n\right) X^n \\ \left(1 - \frac{\Delta t}{2} \Omega_z^{n+1}\right) X^{n+1} = \left(1 + \frac{\Delta t}{2} \Omega_x^n\right) X^{n+\frac{1}{2}} \end{cases} \quad (\text{A.44})$$

Ce schéma est du second ordre de précision temporel et inconditionnellement stable. Nous utilisons une formulation en volume finis et des différences finies du 2nd ordre de précision pour la discrétisation spatiale⁵. Une attention particulière est portée au traitement du terme de transport $-\bar{\mathbf{v}} \cdot \nabla$. En effet, lorsque ce terme est important par rapport au terme de diffusion (i.e. lorsque le nombre de Péclet de grille est $\gg 1$), d'importantes oscillations numériques peuvent se développer⁶. Pour limiter le développement de ces erreurs numériques, nous avons utilisé une méthode de limiteurs de flux (Sweby, 1984).

A.6 Stratification chimique du jeune manteau solide

On considère un front de cristallisation situé à un rayon r qui se déplace de R_{min} à R_{max} . Soit x_f^s la concentration de l'espèce lourde (e.g. fer) dans la phase solide et

3. Pour cela on doit admettre que $\frac{\Delta t^2 \Omega_x^{n+1} \Omega_z^{n+1}}{4} X^{n+1} - \frac{\Delta t^2 \Omega_x^n \Omega_z^n}{4} X^n = o(\Delta t^3)$ ou que les opérateurs Ω sont indépendant du temps.

4. En multipliant la première ligne du système (A.44) par $\left(1 + \frac{\Delta t}{2} \Omega_x^n\right)$ et la deuxième par $\left(1 - \frac{\Delta t}{2} \Omega_x^{n+1}\right)$ puis en additionnant les deux, on obtient bien le schéma *ADI* (équation A.43).

5. L'expression de ce système en fonction des opérateurs adaptés à chaque quantité est fournie en annexe (A.4).

6. Elles sont d'autant plus visibles que le signal X (ϕ ou T) possède des courtes longueurs d'onde (par exemple des fronts).

x_m^s la concentration de l'espèce légère (e.g., magnésium) dans la phase solide, on a,

$$x_f^s + x_m^s = 1 \quad (\text{A.45})$$

De même, dans la phase liquide notée l , on a,

$$x_f^l + x_m^l = 1 \quad (\text{A.46})$$

Lorsque que l'on cristallise une couche dr , la conservation de la quantité de l'espèce lourde en coordonnées sphériques impose ,

$$(x_f^s - x_f^l)r^2 dr = -\frac{1}{3}(R_{max}^3 - r^3)dx_f^l \quad (\text{A.47})$$

En effet, la variation de la concentration en fer de l'océan de magma (terme de droite de l'équation A.47) est associée à la quantité de l'espèce lourde capturée par le solide soustraite de celle qu'il y avait dans le liquide à cet emplacement avant cristallisation (terme de gauche de l'équation A.47). Le coefficient de partition du fer thermodynamique K entre liquide et solide dépend uniquement de la température T et impose,

$$K(T) = \frac{x_m^l x_f^s}{x_f^l x_m^s} \quad (\text{A.48})$$

A partir des équations (A.45) et (A.46), on peut récrire l'équation (A.48) sous la forme,

$$x_f^s = x_f^l \frac{K(T)}{1 + (K(T) - 1)x_f^l} \quad (\text{A.49})$$

En introduisant, l'équation (A.49) (coefficient de partition) dans l'équation (A.47) (conservation de la masse), on obtient l'équation suivante (on négligera la dépendance en température de K),

$$(1 - K) \frac{3r^2 dr}{R_{max}^3 - r^3} = \frac{dx_f^l}{x_f^l} + K \frac{dx_f^l}{1 - x_f^l} \quad (\text{A.50})$$

Ce qui permet d'obtenir une équation implicite de la composition en fer de l'océan de magma en fonction du rayon du front de cristallisation,

$$r^3 = R_{max}^3 - (R_{max}^3 - R_{min}^3) \left(\frac{x_f^l(1 - x_{f0}^l)}{x_{f0}^l(1 - x_f^l)^K} \right)^{\frac{1}{K-1}} \quad (\text{A.51})$$

où x_{f0}^l désigne la concentration initiale de l'océan de magma en espèce lourde.

Bibliographie

- Abe, Y. (1993). The evolving earth physical state of the very early earth. *Lithos*, 30(3) :223 – 235.
- Abe, Y. (1997). Thermal and chemical evolution of the terrestrial magma ocean. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 100(1) :27–39.
- Abe, Y. and Matsui, T. (1986). Early evolution of the earth : Accretion, atmosphere formation, and thermal history. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 91(B13) :E291–E302.
- Agee, C. B. (1990). A new look at differentiation of the earth from melting experiments on the allende meteorite. *Nature*, 346(6287) :834–837.
- Agee, C. B. (1993). High-pressure melting of carbonaceous chondrite. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 98(E3) :5419–5426.
- Agee, C. B. (1998). Crystal-liquid density inversions in terrestrial and lunar magmas. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 107(1–3) :63 – 74.
- Agee, C. B. and Walker, D. (1988). Static compression and olivine flotation in ultra-basic silicate liquid. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 93(B4) :3437–3449.
- Ahern, J. and Turcotte, D. (1979). Magma migration beneath an ocean ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, 45(1) :115–122.
- Akins, J. A. and Ahrens, T. J. (2002). Dynamic compression of SiO_2 : A new interpretation. *Geophysical Research Letters*, 29(10) :31–1–31–4.
- Akins, J. A., Luo, S.-N., Asimow, P. D., and Ahrens, T. J. (2004). Shock-induced melting of MgSiO_3 perovskite and implications for melts in Earth’s lowermost mantle. *Geophysical Research Letters*, 31(14). L14612.
- Alfe, D. (2005). Melting curve of MgO from first-principles simulations. *Physical Review Letters*, 94(23).
- Allègre, C. and Turcotte, D. (1986). Implications of a 2-component marble-cake mantle. *Nature*, 323(6084) :123–127.
- Anderson, O. L. (1979). Evidence supporting the approximation $\gamma\rho = \text{const}$ for the Grüneisen parameter of the Earth’s lower mantle. *J. Geophys. Res.*, 84(B7) :3537–3542.

- Andrault, D., Bolfan-Casanova, N., Nigro, G. L., Bouhifd, M. A., Garbarino, G., and Mezouar, M. (2011). Solidus and liquidus profiles of chondritic mantle : Implication for melting of the earth across its history. *Earth Planet. Sci. Lett*, 304(1–2) :251 – 259.
- Andrault, D., Pesce, G., Bouhifd, M. A., Bolfan-Casanova, N., Hénot, J.-M., and Mezouar, M. (2014). Melting of subducted basalt at the core-mantle boundary. *Science*, 344 :892–5.
- Andrault, D., Petitgirard, S., Nigro, G. L., Devidal, J.-L., Veronesi, G., Garbarino, G., and Mezouar, M. (2012). Solid-liquid iron partitioning in Earth /’s deep mantle. *Nature*, 497(7407) :354–357.
- Andreasen, R., Sharma, M., Subbarao, K., and Viladkar, S. (2008). Where on earth is the enriched hadcean reservoir ? *Earth and Planetary Science Letters*, 266(1–2) :14 – 28.
- Asimow, P. D. and Ahrens, T. J. (2010). Shock compression of liquid silicates to 125 gpa : The anorthite-diopside join. *J. Geophys. Res*, 115(B10) :n/a–n/a.
- Asimow, P. D. and Ghiorso, M. S. (1998). Algorithmic modifications extending melts to calculate subsolidus phase relations. *American Mineralogist*, 83 :1127–1132.
- Auzende, A.-L., Badro, J., Ryerson, F. J., Weber, P. K., Fallon, S. J., Addad, A., Siebert, J., and Fiquet, G. (2008). Element partitioning between magnesium silicate perovskite and ferropericlasite : New insights into bulk lower-mantle geochemistry. *Earth Planet. Sci. Lett*, 269(1–2) :164 – 174.
- Badro, J., Fiquet, G., Guyot, F., Rueff, J.-P., Struzhkin, V. V., Vankó, G., and Monaco, G. (2003). Iron partitioning in earth’s mantle : Toward a deep lower mantle discontinuity. *Science*, 300(5620) :789–791.
- Benz, W. and Cameron, A. G. W. (1990). Terrestrial effects of the Giant Impact. In Newsom, H. E. and Jones, J. H., editors, *Origin of the Earth*, pages 61–67. Oxford University.
- Bercovici, D. and Ricard, Y. (2003). Energetics of a two-phase model of lithospheric damage, shear localization and plate-boundary formation. *Geophysical Journal International*, 152(3) :581–596.

- Bercovici, D., Ricard, Y., and Schubert, G. (2001). A two-phase model for compaction and damage : 1. general theory. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 106(B5) :8887–8906.
- Birchwood, R. and Turcotte, D. (1994). A unified approach to geopressuring, low-permeability zone formation, and secondary porosity generation in sedimentary basins. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth (1978–2012)*, 99(B10) :20051–20058.
- Blundy, J. and Wood, B. (1994). Prediction of crystal melt partition coefficients from elastic moduli. *Nature*, 372(6505) :452–454.
- Bockris, J. O. and Kojonen, E. (1960). The compressibilities of certain molten alkali silicates and borates. *Journal of the American Chemical Society*, 82(17) :4493–4497.
- Boehler, R. (2000). High-pressure experiments and the phase diagram of lower mantle and core materials. *Reviews of Geophysics*, 38(2) :221–245.
- Bottinga, Y. (1985). On the isothermal compressibility of silicate liquids at high pressure. *Earth and planetary science letters*, 74(4) :350–360.
- Bottinga, Y., Kudo, A., and Weill, D. (1966). Some observations on oscillatory zoning and crystallization of magmatic plagioclase. *American Mineralogist*, 51(5-6) :792.
- Bottinga, Y. and Weill, D. F. (1970). Densities of liquid silicate systems calculated from partial molar volumes of oxide components. *American Journal of Science*, 269(2) :169–182.
- Boukaré, C.-E., Ricard, Y., and Fiquet, G. (2015). Thermodynamics of the MgO-FeO-SiO₂ system up to 140 GPa : Application to the crystallization of Earth's magma ocean. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 120(9) :6085–6101. 2015JB011929.
- Bowen, N. L. (1917). The problem of the anorthosites. *The Journal of Geology*, pages 209–243.
- Boyet, M. and Carlson, R. (2005). Nd-142 evidence for early (> 4.53 Ga) global differentiation of the silicate Earth. *SCIENCE*, 309(5734) :576–581.
- Brodholt, J. P. and Vocadlo, L. (2006). Applications of density functional theory in the geosciences. *MRS BULLETIN*, 31(9) :675–680.

- Buddington, A. F. (1939). Adirondack igneous rocks and their metamorphism. *Geological Society of America Memoirs*, 7 :1–343.
- Bullen, K. E. (1940). The problem of the Earth's density variation. *Bulletin of the Seismological Society of America*.
- Callen, H. (1960). Thermodynamics. *?*, 15(5) :288–289.
- Canup, R. M. (2004). Simulations of a late lunar-forming impact. *Icarus*, 168(2) :433 – 456.
- Canup, R. M. (2008). Accretion of the earth. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 366(1883) :4061–4075.
- Caracas, R., Mainprice, D., and Thomas, C. (2010). Is the spin transition in Fe²⁺-bearing perovskite visible in seismology? *Geophysical Research Letters*, 37.
- Carlson, R. W. and Boyet, M. (2008). Composition of the Earth's interior : the importance of early events. *Philosophical transactions of the royal society A - Mathematical, physical and engineering sciences*, 366(1883) :4077–4103. Meeting on Origin and Differentiation of the Earth - Past to Present, London, ENGLAND, SEP 13-14, 2007.
- Carmichael, I. S., Turner, F. J., and Verhoogen, J. (1974). *Igneous petrology*. McGraw-Hill.
- Caro, G., Bourdon, B., Birk, J., and Moorbath, S. (2003). ¹⁴⁶Sm-¹⁴²Nd evidence from Isua metamorphosed sediments for early differentiation of the Earth's mantle. *Nature*, 423(6938) :428–432.
- Castle, J. C. and van der Hilst, R. D. (2000). The core–mantle boundary under the gulf of alaska : No {ULVZ} for shear waves. *Earth and Planetary Science Letters*, 176(3–4) :311 – 321.
- Catalli, K., Shim, S.-H., Prakapenka, V. B., Zhao, J., Sturhahn, W., Chow, P., Xiao, Y., Liu, H., Cynn, H., and Evans, W. J. (2010). Spin state of ferric iron in mgsio₃ perovskite and its effect on elastic properties. *Earth and Planetary Science Letters*, 289(1) :68–75.

- Cmíral, M., Gerald, J. D. F., Faul, U. H., and Green, D. H. (1998). A close look at dihedral angles and melt geometry in olivine-basalt aggregates : a tem study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 130(3-4) :336–345.
- Coltice, N. and Schmalzl, J. (2006). Mixing times in the mantle of the early earth derived from 2-d and 3-d numerical simulations of convection. *Geophysical Research Letters*, 33(23) :n/a–n/a. L23304.
- Crank, J. and Nicolson, P. (1947). A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat-conduction type. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 43, pages 50–67. Cambridge Univ Press.
- Croft, S. K. (1982). A first-order estimate of shock heating and vaporization in oceanic impacts. *Geological Society of America Special Papers*, 190 :143–152.
- Cserepes, L. and Rabinowicz, M. (1985). Gravity and convection in a 2-layer mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 76(1-2) :193–207.
- d’Almeida, T. and Gupta, Y. (2000). Real-time x-ray diffraction measurements of the phase transition in KCl shocked along [100]. *Physical Review Letters*, 85(2) :330–333.
- Davaille, A. (1999). Two-layer thermal convection in miscible viscous fluids. *Journal of Fluid Mechanics*, 379 :223–253.
- Davies, G. F. (2006). Gravitational depletion of the early earth’s upper mantle and the viability of early plate tectonics. *Earth and Planetary Science Letters*, 243(3–4) :376 – 382.
- De Koker, N. (2010). Structure, thermodynamics, and diffusion in $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ liquid from first-principles molecular dynamics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(19) :5657–5671.
- De Koker, N. and Stixrude, L. (2009). Self-consistent thermodynamic description of silicate liquids, with application to shock melting of MgO periclase and MgSiO_3 perovskite. *Geophys. J. Int.*, 178(1) :162–179.
- de Koker, N. P., Stixrude, L., and Karki, B. B. (2008). Thermodynamics, structure, dynamics, and freezing of Mg_2SiO_4 liquid at high pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(5) :1427 – 1441.

- DeKoker, N., Karki, B. B., and Stixrude, L. (2013). Thermodynamics of the MgO-SiO₂ liquid system in Earth's lowermost mantle from first principles. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 361(0) :58 – 63.
- Dorfman, S. and Duffy, T. (2014). Effect of fe-enrichment on seismic properties of perovskite and post-perovskite in the deep lower mantle. *Geophysical Journal International*, 197(2) :910–919.
- Dorfman, S. M., Meng, Y., Prakapenka, V. B., and Duffy, T. S. (2013). Effects of fe-enrichment on the equation of state and stability of (mg, fe) sio 3 perovskite. *Earth and Planetary Science Letters*, 361 :249–257.
- Drake, M. and Richter, K. (2002). Determining the composition of the Earth. *Nature*, 416(6876) :39–44.
- Drew, D. A. (1971). Averaged field equations for two-phase media. *Studies in Applied Mathematics*, 50(2) :133–166.
- Drew, D. A. and Segel, L. A. (1971). Averaged equations for two-phase flows. *Studies in Applied Mathematics*, 50(3) :205–231.
- Dubrovinsky, L., Dubrovinskaia, N., Prakapenka, V. B., and Abakumov, A. M. (2012). Implementation of micro-ball nanodiamond anvils for high-pressure studies above 6 [thinsp] mbar. *Nature communications*, 3 :1163.
- Dziewonski, A. and Anderson, D. (1981). Preliminary reference Earth model. *Physics of the Earth and planetary interiors*, 25(4) :297–356.
- Elkins-Tanton, L. (2008). Linked magma ocean solidification and atmospheric growth for earth and mars. *Earth and Planetary Science Letters*, 271(1–4) :181 – 191.
- Elkins-Tanton, L. T. (2012). Magma Oceans in the Inner Solar System. In Jeanloz, R., editor, *Annual review of Earth and planetary sciences VOL 40*, volume 40 of *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, pages 113–139.?
- Faul, U. H. (1997). Permeability of partially molten upper mantle rocks from experiments and percolation theory. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth (1978–2012)*, 102(B5) :10299–10311.
- Fiquet, G., Auzende, A. L., Siebert, J., Corgne, A., Bureau, H., Ozawa, H., and Garbarino, G. (2010). Melting of peridotite to 140 gigapascals. *Science*, 329(5998) :1516–1518.

- Fischer, R. A. and Campbell, A. J. (2010). High-pressure melting of wüstite. *American Mineralogist*, 95 :1473–1477.
- Fischer, R. A., Campbell, A. J., Shofner, G. A., Lord, O. T., Dera, P., and Prakapenka, V. B. (2011). Equation of state and phase diagram of FeO. *Earth Planet. Sci. Lett*, 304(3–4) :496 – 502.
- Flasar, F. M. and Birch, F. (1973). Energetics of core formation : A correction. *Journal of Geophysical Research*, 78(26) :6101–6103.
- Foley, C. N., Wadhwa, M., Borg, L., Janney, P., Hines, R., and Grove, T. (2005). The early differentiation history of mars from 182w-142nd isotope systematics in the {SNC} meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(18) :4557 – 4571.
- Fowler, A. (1985). A mathematical model of magma transport in the asthenosphere. *Geophysical & Astrophysical Fluid Dynamics*, 33(1-4) :63–96.
- Funamori, N. and Sato, T. (2010). Density contrast between silicate melts and crystals in the deep mantle : An integrated view based on static-compression data. *Earth Planet. Sci. Lett*, 295 :435–440.
- Ganesan, S. and Poirier, D. (1990). Conservation of mass and momentum for the flow of interdendritic liquid during solidification. *Metallurgical Transactions B*, 21(1) :173–181.
- Garnero, E., Revenaugh, J., Williams, Q., Lay, T., and Kellogg, L. (1998). Ultralow velocity zone at the core-mantle boundary, in the core-mantle boundary region. eds. M. Gurnis, M. Wyssession, E. Knittle, and B. Buffett, pp. , AGU, Washington, D.C., U.S.A., pages 319–334.
- Garnero, E. J. and McNamara, A. K. (2008). Structure and dynamics of earth’s lower mantle. *Science*, 320(5876) :626–628.
- Gessmann, C., Wood, B., Rubie, D., and Kilburn, M. (2001). Solubility of silicon in liquid metal at high pressure : implications for the composition of the earth’s core. *Earth and Planetary Science Letters*, 184(2) :367–376.
- Ghiorso, M., Carmichael, I., Rivers, M., and Sack, R. (1983). The Gibbs free energy of mixing of natural silicate liquids ; an expanded regular solution approximation for the calculation of magmatic intensive variables. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 84(2-3) :107–145.

- Ghiorso, M. S. (2004a). An equation of state for silicate melts. i. formulation of a general model. *American Journal of Science*, 304(8-9) :637–678.
- Ghiorso, M. S. (2004b). An equation of state for silicate melts. iii. analysis of stoichiometric liquids at elevated pressure : shock compression data, molecular dynamics simulations and mineral fusion curves. *American Journal of Science*, 304(8-9) :752–810.
- Ghiorso, M. S. (2004c). An equation of state for silicate melts. iv. calibration of a multicomponent mixing model to 40 gpa. *American Journal of Science*, 304(8-9) :811–838.
- Ghiorso, M. S., Hirschmann, M. M., Reiners, P. W., and Kress, V. C. (2002). The pMELTS : A revision of MELTS for improved calculation of phase relations and major element partitioning related to partial melting of the mantle to 3 GPa. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 3(5) :1–35.
- Ghiorso, M. S. and Kress, V. C. (2004). An equation of state for silicate melts. ii. calibration of volumetric properties at 105 pa. *American Journal of Science*, 304(8-9) :679–751.
- Gillet, P. (2004). La cellule à enclume de diamant. *Site web, ENS Planète Terre*, X(X).
- Gilvarry, J. (1957). Temperature-dependent equations of state of solids. *Journal of applied physics*, 28(11) :1253–1261.
- Ginibre, C., Wörner, G., and Kronz, A. (2007). Crystal zoning as an archive for magma evolution. *Elements*, 3(4) :261–266.
- Glatzmaier, G. A. and Schubert, G. (1993). Three-dimensional spherical models of layered and whole mantle convection. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 98(B12) :21969–21976.
- Glazyrin, K., Ballaran, T. B., Frost, D., McCammon, C., Kantor, A., Merlini, M., Hanfland, M., and Dubrovinsky, L. (2014). Magnesium silicate perovskite and effect of iron oxidation state on its bulk sound velocity at the conditions of the lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 393 :182 – 186.
- Gruau, G., Rosing, M., Bridgwater, D., and Gill, R. (1996). Resetting of Sm-Nd systematics during metamorphism of > 3.7-Ga rocks : Implications for isotopic models of early Earth differentiation. *Chemical Geology*, 133(1-4) :225–240.

- Gurnis, M. (1986). The effects of chemical density differences on convective mixing in the earth's mantle. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 91(B11) :11407–11419.
- Halliday, A. and Wood, B. (2007). 9.02 - the composition and major reservoirs of the earth around the time of the moon-forming giant impact. In Schubert, G., editor, *Treatise on Geophysics*, pages 13 – 50. Elsevier, Amsterdam.
- Hansen, U. and Yuen, D. (2000). Extended-boussinesq thermal–chemical convection with moving heat sources and variable viscosity. *Earth and Planetary Science Letters*, 176(3–4) :401 – 411.
- Hernlund, J. W., Thomas, C., and Tackley, P. J. (2005). A doubling of the post-perovskite phase boundary and structure of the earth's lowermost mantle. *Nature*, 434(7035) :882–886.
- Herzberg, C. T. (1987). Magma density at high pressure part 1 : The effect of composition on the elastic properties of silicate liquids. In *Magmatic Processes : Physicochemical Principles*, volume 1, pages 259–287. ?
- Hier-Majumder, S., Ricard, Y., and Bercovici, D. (2006). Role of grain boundaries in magma migration and storage. *Earth and Planetary Science Letters*, 248(3) :735–749.
- Hofmann, A. (2007). 2.03 - sampling mantle heterogeneity through oceanic basalts : Isotopes and trace elements. In Turekian, H. D. H. K., editor, *Treatise on Geochemistry*, pages 1 – 44. Pergamon, Oxford.
- Hofmann, A. and Hart, S. (1978). An assessment of local and regional isotopic equilibrium in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 38(1) :44 – 62. Trace Elements in Igneous Petrology A Volume in Memory of Paul W. Gast.
- Hofmeister, A. M. (1993). Interatomic potentials calculated from equations of state : Limitation of finite strain to moderate k'. *Geophysical Research Letters*, 20(7) :635–638.
- Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B) :B864.
- Holness, M. (2006). Melt–solid dihedral angles of common minerals in natural rocks. *Journal of Petrology*, 47(4) :791–800.

- Homma, F. (1932). Über das ergebnis von messungen an zonaren plagioklasen aus andesiten mit hilfe des universaldrehtisches. *Schweizer Mineralogische Petrographische Mitteilungen*, 12 :345–351.
- Hostetler, C. J. and Drake, M. J. (1980). On the early global melting of the terrestrial planets. *Lunar and Planetary Science Conference, 11th, Houston, TX, March 17-21, 1980, Proceedings*, 3((A82-22351 09-91)) :1915 – 1929.
- Ishii, M. and Tromp, J. (1999). Normal-mode and free-air gravity constraints on lateral variations in velocity and density of earth’s mantle. *Science*, 285(5431) :1231–1236.
- Ito, E., Kubo, A., Katsura, T., and Walter, M. (2004). Melting experiments of mantle materials under lower mantle conditions with implications for magma ocean differentiation. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 143–144(0) :397 – 406. New Developments in High-Pressure Mineral Physics and Applications to the Earth’s Interior.
- Ito, E. and Takahashi, E. (1987). Melting of peridotite at uppermost lower-mantle conditions. *Nature*, 328(6130) :514–517.
- Jaupart, C. and Mareschal, J.-C. (2010). *Heat generation and transport in the Earth*. Cambridge university press.
- Jensen, B. B. (1973). Patterns of trace element partitioning. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(10) :2227–2242.
- Johnson, R. E. and Muan, A. (1965). Phase equilibria in the system cao-mgo-iron oxide at 1500 c. *Journal of the American Ceramic Society*, 48(7) :359–364.
- Kaplow, R., Strong, S., and Averbach, B. (1965). Radial density functions for liquid mercury and lead. *Physical Review*, 138(5A) :A1336.
- Karato, S.-I. and Li, P. (1992). Diffusion creep in perovskite : implications for the rheology of the lower mantle. *Science*, 255(5049) :1238–1240.
- Karki, B. B., Bhattarai, D., and Stixrude, L. (2006). First-principles calculations of the structural, dynamical, and electronic properties of liquid mgo. *Phys. Rev. B*, 73 :174208.
- Kato, T., Irifune, T., and Ringwood, A. E. (1987). Majorite partition behavior and petrogenesis of the earth’s upper mantle. *Geophysical Research Letters*, 14(5) :546–549.

- Kato, T., Ringwood, A., and Irifune, T. (1988). Experimental determination of element partitioning between silicate perovskites, garnets and liquids : constraints on early differentiation of the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 89(1) :123 – 145.
- Kellogg, L. and Turcotte, D. (1987). Homogenization of the mantle by convective mixing and diffusion. *Earth and planetary science letters*, 81(4) :371–378.
- Kennett, B. L. N., Engdahl, E. R., and Buland, R. (1995). Constraints on seismic velocities in the earth from traveltimes. *Geophysical Journal International*, 122(1) :108–124.
- Kesson, S. and Ringwood, A. (1976). Mare basalt petrogenesis in a dynamic moon. *Earth and Planetary Science Letters*, 30(2) :155 – 163.
- Kiefer, B. and Stixrude, L. (2002). Thermoelastic properties of (mg, fe) sio 3 perovskite. In *MRS Proceedings*, volume 718, pages D6–1. Cambridge Univ Press.
- Knittle, E. and Jeanloz, R. (1989). Melting curve of (mg,fe)sio3 perovskite to 96 gpa : Evidence for a structural transition in lower mantle melts. *Geophysical Research Letters*, 16(5) :421–424.
- Kohn, W. and Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 :A1133–A1138.
- Kraichnan, R. H. (1962). Turbulent thermal convection at arbitrary prandtl number. *Physics of Fluids (1958-1988)*, 5(11) :1374–1389.
- Kumazawa, M. (1981). Origin of materials in the earth’s interior and their layered distribution. *Japanese J. Petrol. Mineral Econ. Geol. Spec. Iss.*, 3 :239–247.
- Kumazawa, M. and Fukao, Y. (1978). Differentiation of the upper and lower mantles by generation of ultrabasic magma in the transition layer. In *International Geodynamics Conf., Tokyo*, pages 276–277.
- Kushiro, I. and Fujii, T. (1977). Floatation of plagioclase in magma at high pressures and its bearing on the origin of anorthosite. *Proceedings of the Japan Academy, Series B*, 53(7) :262–266.
- Labrosse, S., Hernlund, J., and Coltice, N. (2007). A crystallizing dense magma ocean at the base of the earth’s mantle. *Nature*, 450(7171) :866–869.

- Lay, T. (2007). 1.18 - deep earth structure – lower mantle and d”. In Schubert, G., editor, *Treatise on Geophysics*, pages 619 – 654. Elsevier, Amsterdam.
- Lay, T. and Helmberger, D. V. (1983). A lower mantle s-wave triplication and the shear velocity structure of d”. *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society*, 75(3) :799–837.
- Le Bars, M. and Davaille, A. (2002). Stability of thermal convection in two superimposed miscible viscous fluids. *Journal of Fluid Mechanics*, 471 :339–363.
- Le Bars, M. and Davaille, A. (2004a). Large interface deformation in two-layer thermal convection of miscible viscous fluids. *Journal of Fluid Mechanics*, 499 :75–110.
- Le Bars, M. and Davaille, A. (2004b). Whole layer convection in a heterogeneous planetary mantle. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 109(B3) :n/a–n/a. B03403.
- Lee, C.-T. A., Luffi, P., Höink, T., Li, J., Dasgupta, R., and Hernlund, J. (2010). Upside-down differentiation and generation of a ‘primordial’ lower mantle. *Nature*, 463(7283) :930–933.
- Lekic, V., Cottaar, S., Dziewonski, A., and Romanowicz, B. (2012). Cluster analysis of global lower mantle tomography : A new class of structure and implications for chemical heterogeneity. *Earth and Planetary Science Letters*, 357 :68–77.
- Liebske, C. and Frost, D. J. (2012). Melting phase relations in the MgO-MgSiO₃ system between 16 and 26 GPa : Implications for melting in Earth’s deep interior. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 345 :159–170.
- Liebske, C., Schmickler, B., Terasaki, H., Poe, B. T., Suzuki, A., Ichi Funakoshi, K., Ando, R., and Rubie, D. C. (2005). Viscosity of peridotite liquid up to 13 GPa : Implications for magma ocean viscosities. *Earth and Planetary Science Letters*, 240(3–4) :589 – 604.
- Luo, S.-N., Ni, S., and Helmberger, D. V. (2001). Evidence for a sharp lateral variation of velocity at the core–mantle boundary from multipathed {PKPab}. *Earth and Planetary Science Letters*, 189(3–4) :155 – 164.
- Manga, M. and Jeanloz, R. (1996). Implications of a metal-bearing chemical boundary layer in d” for mantle dynamics. *Geophysical research letters*, 23(22) :3091–3094.

- Martin, D. and Nokes, R. (1988). Crystal settling in a vigorously converting magma chamber. *Nature*, 332(6164) :534–536.
- Martin, D. and Nokes, R. (1989). A fluid-dynamical study of crystal settling in convecting magmas. *Journal of Petrology*, 30(6) :1471–1500.
- Matas, J. (1999). *Modélisation thermochimique des Propriétés de Solides à Hautes Température et Hautes Pressions. Applications Géophysiques*. PhD thesis, Ecole Normale Supérieure, Lyon.
- Mattern, E., Matas, J., Ricard, Y., and Bass, J. (2005). Lower mantle composition and temperature from mineral physics and thermodynamic modelling. *Geophys. J. Int.*, 160(3) :973–990.
- McCammon, C. (1997). Perovskite as a possible sink for ferric iron in the lower mantle. *Nature*, 387 :694–696.
- McDonough, W. and Sun, S. (1995). The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3-4) :223–253.
- McKenzie, D. (1984). The generation and compaction of partially molten rock. *Journal of Petrology*, 25(3) :713–765.
- McNamara, A. K., Garnero, E. J., and Rost, S. (2010). Tracking deep mantle reservoirs with ultra-low velocity zones. *Earth and Planetary Science Letters*, 299(1–2) :1 – 9.
- McNamara, A. K. and Zhong, S. (2004a). The influence of thermochemical convection on the fixity of mantle plumes. *Earth and Planetary Science Letters*, 222(2) :485 – 500.
- McNamara, A. K. and Zhong, S. (2004b). Thermochemical structures within a spherical mantle : Superplumes or piles ? *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 109(B7) :n/a–n/a. B07402.
- Merkel, S., Kubo, A., Miyagi, L., Speziale, S., Duffy, T. S., Mao, H.-k., and Wenk, H.-R. (2006). Plastic deformation of MgGeO_3 post-perovskite at lower mantle pressures. *Science*, 311(5761) :644–646.
- Miller, G. H., Stolper, E. M., and Ahrens, T. J. (1991). The equation of state of a molten komatiite : 2. application to komatiite petrogenesis and the hadean mantle. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 96(B7) :11849–11864.

- Monteux, J., Coltice, N., Dubuffet, F., and Ricard, Y. (2007). Thermo-mechanical adjustment after impacts during planetary growth. *Geophysical Research Letters*, 34(24) :n/a–n/a. L24201.
- Moore, M. M., Garnero, E. J., Lay, T., and Williams, Q. (2004). Shear wave splitting and waveform complexity for lowermost mantle structures with low-velocity lamellae and transverse isotropy. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth (1978–2012)*, 109(B2).
- Mosenfelder, J. L., Asimow, P. D., and Ahrens, T. J. (2007). Thermodynamic properties of Mg_2SiO_4 liquid at ultra-high pressures from shock measurements to 200 GPa on forsterite and wadsleyite. *J. Geophys. Res*, 112(B6) :n/a–n/a.
- Mosenfelder, J. L., Asimow, P. D., Frost, D. J., Rubie, D. C., and Ahrens, T. J. (2009). The MgSiO_3 system at high pressure : Thermodynamic properties of perovskite, postperovskite, and melt from global inversion of shock and static compression data. *J. Geophys. Res*, 114(B1) :n/a–n/a.
- Mostefaoui, S., Lugmair, G., Hoppe, P., and Goresy, A. E. (2004). Evidence for live ^{60}Fe in meteorites. *New Astronomy Reviews*, 48(1–4) :155 – 159. Astronomy with Radioactivities {IV} and Filling the Sensitivity Gap in MeV Astronomy.
- Muir, J. M. and Brodholt, J. P. (2015). Elastic properties of ferrous bearing $\text{mg}\text{si}\text{o}_3$ and their relevance to ulvzs. *Geophysical Journal International*, 201(1) :496–504.
- Murakami, M., Hirose, K., Kawamura, K., Sata, N., and Ohishi, Y. (2004). Post-Perovskite Phase Transition in MgSiO_3 . *Science*, 304(5672) :855–858.
- Murase, T. and Mcbirney, A. R. (1973). Properties of some common igneous rocks and their melts at high temperatures. *Geological Society of America Bulletin*, 84(11) :3563–3592.
- Murnaghan, F. (1944). The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, 30(9) :244.
- Murnaghan, F. D. (1937). Finite deformations of an elastic solid. *American Journal of Mathematics*, pages 235–260.
- Nataf, H.-C. and Houard, S. (1993). Seismic discontinuity at the top of d'' : A world-wide feature? *Geophysical Research Letters*, 20(21) :2371–2374.

- Nelson, S. and Carmichael, I. (1979). Partial molar volumes of oxide components in silicate liquids. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 71(2) :117–124.
- Ni, J. and Beckermann, C. (1991). A volume-averaged two-phase model for transport phenomena during solidification. *Metallurgical Transactions B*, 22(3) :349–361.
- Nomura, R., Hirose, K., Uesugi, K., Ohishi, Y., Tsuchiyama, A., Miyake, A., and Ueno, Y. (2014). Low Core-Mantle Boundary Temperature Inferred from the Solidus of Pyrolite. *SCIENCE*, 343(6170) :522–525.
- Nomura, R., Ozawa, H., Tateno, S., Hirose, K., Hernlund, J., Muto, S., Ishii, H., and Hiraoka, N. (2011). Spin crossover and iron-rich silicate melt in the earth’s deep mantle. *Nature*.
- Nutman, A. (2001). On the scarcity of >3900 ma detrital zircons in >3500 ma metasediments. *Precambrian Research*, 105(2–4) :93 – 114.
- Nutman, A., McGregor, V., Bennett, V., and Friend, C. (2001). Age significance of U-Th-Pb zircon data from early Archaean rocks of west Greenland - a reassessment based on combined ion-microprobe and imaging studies - comment. *Chemical Geology*, 175(3–4) :191–199.
- Oganov, A. R., Martoňák, R., Laio, A., Raiteri, P., and Parrinello, M. (2005). Anisotropy of earth’s d” layer and stacking faults in the mgsiO_3 post-perovskite phase. *Nature*, 438(7071) :1142–1144.
- Ohtani, E. (1983). Melting temperature distribution and fractionation in the lower mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 33(1) :12 – 25.
- Ohtani, E. (1985). The primordial terrestrial magma ocean and its implication for stratification of the mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 38(1) :70 – 80.
- Ohtani, E., Kato, T., and Sawamoto, H. (1986). Melting of a model chondritic mantle up to 20 GPa. *Nature*, 322(6077) :352–353.
- Onuma, N., Higuchi, H., Wakita, H., and Nagasawa, H. (1968). Trace element partition between two pyroxenes and the host lava. *Earth and Planetary Science Letters*, 5 :47–51.

- Palme, H. and O'Neill, H. (2007). 2.01 - cosmochemical estimates of mantle composition. In Turekian, H. D. H. K., editor, *Treatise on Geochemistry*, pages 1 – 38. Pergamon, Oxford.
- Peaceman, D. W. and Rachford, Jr, H. H. (1955). The numerical solution of parabolic and elliptic differential equations. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 3(1) :28–41.
- Pearce, T. (1994). Recent work on oscillatory zoning in plagioclase. In *Feldspars and their reactions*, pages 313–349. Springer.
- Pierazzo, E., Vickery, A., and Melosh, H. (1997). A reevaluation of impact melt production. *Icarus*, 127(2) :408 – 423.
- Poirier, J.-P. (2000). *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*. Cambridge University Press.
- Ramo, D. M. and Stixrude, L. (2014). Spin crossover in Fe_2SiO_4 liquid at high pressure. *Geophys. Res. Lett*, 41(13) :4512–4518.
- Ricard, Y. (2007). 7.02 - physics of mantle convection. In Schubert, G., editor, *Treatise on Geophysics*, pages 31 – 87. Elsevier, Amsterdam.
- Ricard, Y. and Coltice, N. (2004). Geophysical and geochemical models of mantle convection : successes and future challenges. *State of the Planet : Frontiers and Challenges in Geophysics*, pages 59–68.
- Ricard, Y., Mattern, E., and Matas, J. (2005). *Synthetic Tomographic Images of Slabs from Mineral Physics*, pages 283–300. American Geophysical Union.
- Richter, F. M. and McKenzie, D. P. (1981). On some consequences and possible causes of layered mantle convection. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth (1978–2012)*, 86(B7) :6133–6142.
- Rigden, S. M., Ahrens, T. J., and Stolper, E. M. (1984). Densities of liquid silicates at high pressures. *Science*, 226(4678) :1071–1074.
- Ringwood, A. (1975). Pyrolite and the chondritic earth model. *International series in the Earth's and Planetary Sciences*, pages 189–194.
- Ringwood, A. (1989). Significance of the terrestrial Mg/Si ratio. *Earth and Planetary Science Letters*, 95(1-2) :1–7.

- Rizo, H., Boyet, M., Blichert-Toft, J., O'Neil, J., Rosing, M. T., and Paquette, J.-L. (2012). The elusive Hadean enriched reservoir revealed by Nd-142 deficits in Isua Archaean rocks. *Nature*, 491(7422) :96–U109.
- Rizo, H., Boyet, M., Blichert-Toft, J., and Rosing, M. T. (2013). Early mantle dynamics inferred from 142nd variations in archaean rocks from southwest greenland. *Earth and Planetary Science Letters*, 377–378 :324 – 335.
- Roe, P. L. (1985). Some contributions to the modelling of discontinuous flows. In *Large-scale computations in fluid mechanics*, volume 1, pages 163–193.
- Rost, S. and Revenaugh, J. (2003). Small-scale ultralow-velocity zone structure imaged by scp. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth (1978–2012)*, 108(B1).
- Russell, S. A., Reasoner, C., Lay, T., and Revenaugh, J. (2001). Coexisting shear- and compressional-wave seismic velocity discontinuities beneath the central pacific. *Geophysical Research Letters*, 28(11) :2281–2284.
- Sanloup, C., Drewitt, J. W. E., Konôpková, Z., Dalladay-Simpson, P., Morton, D. M., Rai, N., van Westrenen, W., and Morgenroth, W. (2013). Structural change in molten basalt at deep mantle conditions. *Nature*, 503 :104–107.
- Sato, T. and Funamori, N. (2008). Sixfold-coordinated amorphous polymorph of sio 2 under high pressure. *Physical review letters*, 101(25) :255502.
- Schersten, A., Elliott, T., Hawkesworth, C., Russell, S., and Masarik, J. (2006). Hf-W evidence for rapid differentiation of iron meteorite parent bodies. *Earth and Planetary Science Letters*, 241(3-4) :530–542.
- Schmeling, H. (1985). Numerical models on the influence of partial melt on elastic, anelastic and electric properties of rocks. part i : elasticity and anelasticity. *Physics of the earth and planetary interiors*, 41(1) :34–57.
- Schuberth, B., Bunge, H.-P., and Ritsema, J. (2009). Tomographic filtering of high-resolution mantle circulation models : Can seismic heterogeneity be explained by temperature alone? *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 10(5).
- Senshu, H., Kuramoto, K., and Matsui, T. (2002). Thermal evolution of a growing mars. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 107(E12) :1–1–1–13. 5118.
- Shen, G. and Heinz, D. L. (1998). High-pressure melting of deep mantle and core materials. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 37(1) :369–396.

- Shen, G. and Lazor, P. (1995). Measurement of melting temperatures of some minerals under lower mantle pressures. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 100(B9) :17699–17713.
- Siggia, E. D. (1994). High rayleigh number convection. *Annual review of fluid mechanics*, 26(1) :137–168.
- Siwick, B. J., Dwyer, J. R., Jordan, R. E., and Miller, R. D. (2003). An atomic-level view of melting using femtosecond electron diffraction. *Science*, 302(5649) :1382–1385.
- Smith, J., Anderson, A., Newton, R., Olsen, E., Crewe, A., Isaacson, M., Johnson, D., and Wyllie, P. (1970). Petrologic history of the moon inferred from petrography, mineralogy and petrogenesis of apollo 11 rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement*, 1 :897.
- Solomatov, V. (2007). 9.04 - magma oceans and primordial mantle differentiation. In Schubert, G., editor, *Treatise on Geophysics*, pages 91 – 119. Elsevier, Amsterdam.
- Solomatov, V. S. (1995). Batch crystallization under continuous cooling : analytical solution for diffusion limited crystal growth. *Journal of Crystal Growth*, 148(4) :421 – 431.
- Solomatov, V. S. (2000). Fluid Dynamics of a Terrestrial Magma Ocean. In Canup, R. M., Richter, K., and et al., editors, *Origin of the Earth and Moon*, pages 323–338. The University of Arizona Press.
- Solomatov, V. S. and Stevenson, D. J. (1993a). Kinetics of crystal growth in a terrestrial magma ocean. *J. Geophys. Res : Planets*, 98(E3) :5407–5418.
- Solomatov, V. S. and Stevenson, D. J. (1993b). Nonfractional crystallization of a terrestrial magma ocean. *J. Geophys. Res : Planets*, 98(E3) :5391–5406.
- Solomatov, V. S. and Stevenson, D. J. (1993c). Suspension in convective layers and style of differentiation of a terrestrial magma ocean. *J. Geophys. Res : Planets*, 98(E3) :5375–5390.
- Spear, F. S. (1995). *Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths*. Mineralogical Society of America Washington.
- Spiegelman, M. (1993a). Flow in deformable porous media. part 1 simple analysis. *Journal of Fluid Mechanics*, 247 :17–38.

- Spiegelman, M. (1993b). Flow in deformable porous media. part 2 numerical analysis—the relationship between shock waves and solitary waves. *Journal of Fluid Mechanics*, 247 :39–63.
- Spiegelman, M. (1993c). Physics of melt extraction : Theory, implications and applications. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 342(1663) :23–41.
- Šrámek, O., Ricard, Y., and Bercovici, D. (2007). Simultaneous melting and compaction in deformable two-phase media. *Geophysical Journal International*, 168(3) :964–982.
- Stixrude, L. and Karki, B. (2005). Structure and freezing of mgsio₃ liquid in earth’s lower mantle. *Science*, 310(5746) :297–299.
- Stixrude, L. and Lithgow-Bertelloni, C. (2005). Thermodynamics of mantle minerals – I. Physical properties. *Geophys. J. Int.*, 162(2) :610–632.
- Stolper, E. and Walker, D. (1980). Melt density and the average composition of basalt. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 74(1) :7–12.
- Stolper, E., Walker, D., Hager, B. H., and Hays, J. F. (1981). Melt segregation from partially molten source regions : the importance of melt density and source region size. *Journal of Geophysical Research B*, 86(B7) :6261–6271.
- Stracke, A., Hofmann, A. W., and Hart, S. R. (2005). Fozo, himu, and the rest of the mantle zoo. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6(5) :n/a–n/a. Q05007.
- Suckale, J., Elkins-Tanton, L. T., and Sethian, J. A. (2012). Crystals stirred up : 2. numerical insights into the formation of the earliest crust on the moon. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 117(E8) :n/a–n/a. E08005.
- Sun, N., Stixrude, L., de Koker, N., and Karki, B. B. (2011). First principles molecular dynamics simulations of diopside (camgsi₂o₆) liquid to high pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(13) :3792 – 3802.
- Suzuki, A., Ohtani, E., and Kato, T. (1995). Flotation of diamond in mantle melt at high pressure. *SCIENCE*, 269(5221) :216–218.
- Sweby, P. K. (1984). High resolution schemes using flux limiters for hyperbolic conservation laws. *SIAM journal on numerical analysis*, 21(5) :995–1011.

- Sweeney, J. S. and Heinz, D. L. (1993). Melting of iron-magnesium-silicate perovskite. *Geophysical research letters*, 20(9) :855–858.
- Tackley, P. (2007). 7.10 - mantle geochemical geodynamics. In Schubert, G., editor, *Treatise on Geophysics*, pages 437 – 505. Elsevier, Amsterdam.
- Tackley, P. J. et al. (1998). Three-dimensional simulations of mantle convection with a thermo-chemical basal boundary layer : D. *The Core-Mantle Boundary Region, Geodyn. Ser.*, 28 :231–253.
- Takahashi, E. (1986). Melting of a dry peridotite KLB-1 up to 14 GPa - Implications on the origin of peridotitic upper mantle. *Journal of Geophysical Research - Solid Earth and Planets*, 91(B9) :9367–9382.
- Tarantola, A. and Valette, B. (1982). Generalized nonlinear inverse problems solved using the least squares criterion. *Rev. Geophys.*, 20(2) :219–232.
- Tateno, S., Hirose, K., and Ohishi, Y. (2014). Melting experiments on peridotite to lowermost mantle conditions. *J. Geophys. Res - Solid Earth*, 119(6) :4684–4694.
- Thomas, C. W., Liu, Q., Agee, C. B., Asimow, P. D., and Lange, R. A. (2012). Multi-technique equation of state for Fe_2SiO_4 melt and the density of Fe-bearing silicate melts from 0 to 161 GPa. *J. Geophys. Res*, 117(B10) :n/a–n/a.
- Thorne, M. S., Garnero, E. J., and Grand, S. P. (2004). Geographic correlation between hot spots and deep mantle lateral shear-wave velocity gradients. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 146(1–2) :47 – 63. Plumes and Superplumes.
- To, A., Romanowicz, B., Capdeville, Y., and Takeuchi, N. (2005). 3d effects of sharp boundaries at the borders of the african and pacific superplumes : Observation and modeling. *Earth and Planetary Science Letters*, 233(1–2) :137 – 153.
- Tonks, W. and Melosh, H. (1990). The physics of crystal settling and suspension in a turbulent magma ocean. *Origin of the Earth*, 1 :151–174.
- Tonks, W. B. and Melosh, H. J. (1993). Magma ocean formation due to giant impacts. *J. Geophys. Res : Planets*, 98(E3) :5319–5333.
- Trampert, J., Deschamps, F., Resovsky, J., and Yuen, D. (2004). Probabilistic tomography maps chemical heterogeneities throughout the lower mantle. *Science*, 306(5697) :853–856.

- Trønnes, R. G., Canil, D., and Wei, K. (1992). Element partitioning between silicate minerals and coexisting melts at pressures of 1–27 gpa, and implications for mantle evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 111(2) :241–255.
- Trull, T. and Kurz, M. (1993). Experimental measurements of 3 he and 4 he mobility in olivine and clinopyroxene at magmatic temperatures. *Geochimica et cosmochimica acta*, 57(6) :1313–1324.
- Tsuchiya, T., Tsuchiya, J., Umemoto, K., and Wentzcovitch, R. M. (2004). Phase transition in mgsio₃ perovskite in the earth’s lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 224(3) :241–248.
- Urey, H. C. (1955). The cosmic abundances of potassium, uranium, and thorium and the heat balances of the earth, the moon, and mars. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 41(3) :127.
- Verhoeven, J. and Schmalzl, J. (2009). A numerical method for investigating crystal settling in convecting magma chambers. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 10.
- Viljoen, M. and Viljoen, R. (1970). Archaean vulcanicity and continental evolution in the barberton region, transvaal. In *African magmatism and tectonics*, pages 27–49. Oliver and Boyd Edinburgh.
- Vinet, P., Ferrante, J., Rose, J., and Smith, J. (1987). Compressibility of solids. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth (1978–2012)*, 92(B9) :9319–9325.
- Vinet, P., Rose, J. H., Ferrante, J., and Smith, J. R. (1989). Universal features of the equation of state of solids. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 1(11) :1941.
- Wakabayashi, D., Funamori, N., Sato, T., and Sekine, T. (2014). Equation of state for silicate melts : A comparison between static and shock compression. *Geophysical Research Letters*, 41(1) :50–54. 2013GL058328.
- Walker, D., Hager, B., and Hayes, J. (1980). Mass and heat transport in a lunar magma ocean by sinking blobs. In *Lunar and Planetary Science Conference*, volume 11, pages 1196–1198.
- Walter, M. (2003). 2.08 - melt extraction and compositional variability in mantle lithosphere. In Turekian, H. D. H. K., editor, *Treatise on Geochemistry*, pages 363 – 394. Pergamon, Oxford.

- Webb, S. L. and Jackson, I. (1993). The pressure dependence of the elastic moduli of single-crystal orthopyroxene ($\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{SiO}_3$). *European Journal of Mineralogy*, 5(6) :1111–1119.
- Williams, Q. and Garnero, E. J. (1996). Seismic evidence for partial melt at the base of earth's mantle. *Science*, 273(5281) :1528–1530.
- Wood, B. J. and Rubie, D. C. (1996). The effect of alumina on phase transformations at the 660-kilometer discontinuity from Fe-Mg partitioning experiments. *Science*, 273(5281) :1522–1524.
- Wood, J. A., Dickey Jr, J., Marvin, U. B., and Powell, B. (1970). Lunar anorthosites and a geophysical model of the moon. *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement*, 1 :965.
- Wookey, J., Stackhouse, S., Kendall, J., Brodholt, J., and Price, G. (2005). Efficacy of the post-perovskite phase as an explanation for lowermost-mantle seismic properties. *Nature*, 438(7070) :1004–1007.
- Wright, C. and Lyons, J. A. (1975). Seismology, $dt/d\delta$ and deep mantle convection. *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society*, 40(1) :115–138.
- Wright, K. and Price, G. D. (1993). Computer simulation of defects and diffusion in perovskites. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 98(B12) :22245–22253.
- Wyssession, M. E., Lay, T., Revenaugh, J., Williams, Q., Garnero, E. J., Jeanloz, R., and Kellogg, L. H. (2013). *The D'' Discontinuity and its Implications*, pages 273–297. American Geophysical Union.
- Yanenko, N. N. (1968). *Méthode à pas fractionnaires : Résolution de problèmes poly-dimensionnels de physique mathématiques*. Collection intersciences. Arman Colin.
- Zerr, A. and Boehier, R. (1993). Melting of $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ -perovskite to 625 kilobars : Indication of a high melting temperature in the lower mantle. *Science*, 262(5133) :553–555.
- Zerr, A., Serghiou, G., and Boehler, R. (1997). Melting of CaSiO_3 perovskite to 430 kbar and first in-situ measurements of lower mantle eutectic temperatures. *Geophysical Research Letters*, 24(8) :909–912.

- Zhang, J. and Herzberg, C. (1994). Melting experiments on anhydrous peridotite klb-1 from 5.0 to 22.5 gpa. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth (1978–2012)*, 99(B9) :17729–17742.
- Zhang, L. and Fei, Y. (2008). Melting behavior of (Mg,Fe)O solid solutions at high pressure. *Geophysical Research Letters*, 35(13).
- Šrámek, O. (2007). *Modèle d'écoulement biphasé en sciences de la Terre : fusion partielle, compaction et différenciation*. PhD thesis, Université de Lyon - Ecole Normale Supérieure, Lyon.
- Šrámek, O., Milelli, L., Ricard, Y., and Labrosse, S. (2012). Thermal evolution and differentiation of planetesimals and planetary embryos. *Icarus*, 217(1) :339 – 354.